Darstellung und Untersuchung von Jodocupraten(I)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Farbod Mahdjour Hassan Abadi
aus Teheran

1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549615_0011

Darstellung und Untersuchung von Jodocupraten(I)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Farbod Mahdjour Hassan Abadi
aus Teheran

1. Gutachter: Prof.Dr.H.Hartl

2. Gutachter: Prof.Dr.J.Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 27.6.1985

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Prof.Dr.H.Hartl durchgeführt.
Herrn Prof.Dr.H.Hartl danke ich sehr herzlich für seine Unterstützung und ständige Diskussionsbereitschaft sowie für die Strukturaufklärung meiner Substanzen,durch die meine Arbeit eine wesentliche Bereicherung erfahren hat.
Mein Dank gilt weiterhin: Herrn Dr.Hunnius und seinen Mitarbeitern für die schwingungsspektroskopischen Messungen; Frau Hoffmann für die Aufnahmen am Thermo-Analysator;den Mitarbeitern der Werkstätten für die Anfertigung und Verfeinerung spezieller Apparaturen; Frau Kamprath und Frau Romanat vom Institut für Organische Chemie für die Durchführung der Elementaranalysen; den Herren Dr.D.Zobel vom Institut für Kristallographie und Prof.Dr.G.Koßmehl vom Institut für Organische Chemie für die Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen.
Den anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe,insbesondere Frau I. Brüdgam und Herrn K.-P.Bigalke,danke ich für das angenehme, kollegiale Arbeitsklima.
Herrn Prof.G.A.Bowmaker (Universität Auckland/Neuseeland) danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit sowie für die Durchführung der FIR-Messungen auf dem Interferometer Grubb-Parson Cube MKII .
Ganz besonders verbunden bin ich meiner Frau Katrin,die mit ihrer Unterstützung und Geduld einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet hat.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung 8
2. Diskussion der Darstellungsverfahren 13
2.1. Experimentelles 17
2.1.1. Verbindungen mit N-Methylpyridinium, $(Py\text{-}CH_3)^+$, als Kation 18
2.1.1.1. Darstellung der Verbindungen: N-Methylpyridiniumdijodocuprat(I), $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ und N-Methylpyridiniumtrijododicuprat(I), $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$ 18
2.1.1.2. Anionenstrukturen 20
2.1.1.3. Spektroskopische Daten 21
2.1.2. Verbindungen mit Dimethyl(3-dimethylamino-2-aza-2-propenyliden)ammonium, $[(CH_3)_2N{=}CH\text{-}N{=}CH\text{-}N(CH_3)_2]^+$, $(C_6H_{14}N_3)^+$, als Kation 24
2.1.2.1. Darstellung der Verbindungen: Dimethyl(3-dimethylamino-2-aza-2-propenyliden)-ammoniumdijodocuprat(I), $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$ und Dimethyl(3-dimethylamino-2-aza-2-propenyliden)-ammoniumtrijododicuprat(I), $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$ . . 24
2.1.2.2. DTA- und DTG-Messungen 24
2.1.2.3. Anionenstrukturen 25
2.1.2.4. Spektroskopische Daten 26
2.1.3. Verbindungen mit Tetraethylammonium, $(Et_4N)^+$, als Kation 29
2.1.3.1. Darstellung der Verbindungen: Tetraethylammoniumdijodocuprat(I)-A, $(Et_4N)CuI_2$-A, Tetraethylammoniumdijodocuprat(I)-B, $(Et_4N)CuI_2$-B und Tetraethylammoniumtrijododicuprat(I), $(Et_4N)Cu_2I_3$ 29
2.1.3.2. Anionenstruktur von $(Et_4N)Cu_2I_3$ 30
2.1.3.3. Spektroskopische Daten 30
2.1.4. Verbindungen mit Tetra-n-propylammonium, $(Pr_4N)^+$, als Kation 34

2.1.4.1. Darstellung der Verbindungen:
Bis(tetra-n-propylammonium)tetrajododicuprat(I), $(Pr_4N)_2Cu_2I_4$, Bis(tetra-n-propylammonium)hepta-jodopentacuprat(I), $(Pr_4N)_2Cu_5I_7$, Tetra-n-propylammoniumtetrajodotricuprat(I), $(Pr_4N)Cu_3I_4$ und Tetra-n-propylammoniumtrijododicuprat(I)-Tetrachloromethan, $[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$ 34
2.1.4.2. DTA- und DTG-Messungen 36
2.1.4.3. Anionenstrukturen 36
2.1.4.4. Spektroskopische Daten 38
2.1.5. Verbindungen mit Dipyridiniomethan, $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)^{2+}$, als Kation 42
2.1.5.1. Darstellung der Verbindungen:
Bis(dipyridiniomethan)hexajododicuprat(I), $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$ und Tetrakis(dipyridinio-methan)heptacosanjodononadecacuprat(I), $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$ 42
2.1.5.2. DTA- und DTG-Messungen an $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$. 43
2.1.5.3. Anionenstrukturen 44
2.1.5.4. Spektroskopische Daten 45
2.1.6. Verbindungen mit Methyltriphenylphosphonium, $(Ph_3P\ CH_3)^+$, als Kation 48
2.1.6.1. Darstellung der Verbindungen:
Bis(methyltriphenylphosphonium)hexajodotetra-cuprat(I), $(Ph_3P\ CH_3)_2Cu_4I_6$ und Methyltriphenylphosphoniumtetrajodotricuprat-(I), $(Ph_3P\ CH_3)Cu_3I_4$ 48
2.1.6.2. DTA- und DTG-Messungen an $(Ph_3P\ CH_3)Cu_3I_4$ . . . 48
2.1.6.3. Anionenstrukturen 49
2.1.6.4. Leitfähigkeitsversuche an $(Ph_3P\ CH_3)Cu_3I_4$ . . . 51
2.1.6.5. Spektroskopische Daten 52
2.1.7. Verbindungen mit Dibenzo-18-krone-6-äther-cäsium, $(Kron\text{-}Cs)^+$, als Kation 54
2.1.7.1. Darstellung von Dibenzo-18-krone-6-äther-cäsiumdijodocuprat(I), $(Kron\text{-}Cs)CuI_2$ 54

2.1.7.2. DTA- und DTG-Messungen 55
2.1.7.3. Spektroskopische Daten 55
2.1.8. Verbindungen mit Tetraphenylphosphonium, $(Ph_4P)^+$, als Kation 57
2.1.8.1. Darstellung der Verbindungen: Bis(tetraphenylphosphonium)tetrajododicuprat-(I)-A, $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A, Bis(tetraphenylphosphonium)tetrajododicuprat(I)-B, $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-B und Tetraphenylphosphoniumtetrajodotricuprat-(I), $(Ph_4P)Cu_3I_4$ 57
2.1.8.2. DTA- und DTG-Messungen 59
2.1.8.3. Anionenstrukturen 59
2.1.8.4. Spektroskopische Daten 60
2.1.8.5. Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen von $(Ph_4P)Cu_3I_4$ 64
2.1.9. Verbindungen mit Tetra-n-butylammonium, $(Bu_4N)^+$, als Kation 66
2.1.9.1. Darstellung der Verbindungen: Tetra-n-butylammoniumtrijododicuprat(I), $(Bu_4N)Cu_2I_3$, Tris(tetra-n-butylammonium)heptajodotetracuprat(I), $(Bu_4N)_3Cu_3I_7$ und Bis(tetra-n-butylammonium)tetrajododicuprat(I), $(Bu_4N)_2Cu_2I_4$ 66
2.1.9.2. Besondere Eigenschaften von $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$ . . . 67
2.1.9.3. Anionenstrukturen 69
2.1.9.4. Spektroskopische Daten 70
3. Diskussion der Strukturen 73
3.1. Zusammenhang zwischen Kationen und Anionentyp . . . 73
3.1.1. Kationengröße 73
3.1.2. Symmetrie des Kations 76
3.1.3. Intermolekulare Kation-Anion-Abstände und Farbe der Verbindungen 77
3.2. Bindungsabstände und Strukturbeziehungen 79
3.2.1. Isolierte Jodocuprat(I)ionen 80
3.2.2. Polyanionenketten 82
4. Jodocuprat(I)ionen in der Lösung 91

5. Diskussion der Schwingungsspektren 94
5.1. Allgemeines über die Spektren 95
5.2. Schwingungsspektren von Jodocupraten(I) 97
5.2.1. Schwingungsspektren polymerer Jodocuprate(I) mit tetraedrischer Koordination am Kupfer 97
5.2.2. Schwingungsspektren isolierter Jodocuprat(I)-ionen mit tetraedrischer Koordination des Kupfers. 98
5.2.3. Schwingungsspektren von Jodocupraten(I) mit trigonaler Koordination des Kupfers 100
5.2.4. Schlußfolgerungen aus den Schwingungsspektren. . . 101
5.2.5. Ramanspektren in der Lösung 102
5.2.6. Diskussion der Schwingungsspektren der Jodocuprate(I) unbekannter Struktur 103
5.2.6.1. $(Et_4N)CuI_2$-A 103
5.2.6.2. $(Et_4N)CuI_2$-B 103
5.2.6.3. (Kron-Cs)CuI_2 105
5.2.6.4. $[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$ 105
5.2.6.5. $(Bu_4N)Cu_2I_3$ 105
6. Diskussion der DTA- und DTG-Messungen 108
6.1. DTA- und DTG-Messungen einiger Jodocuprate(I) . . . 108
6.1.1. $[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$ 108
6.1.2. $(Ph_4P)Cu_3I_4$ 109
6.1.3. (Kron-Cs)CuI_2 109
7. Leitfähigkeitsversuche 110
7.1. Diskussion der Leitfähigkeitsversuche 110
8. Zusammenfassung 112
9. Anhang 115
9.1. Diffraktogramme 115
9.2 Apparatives 119
9.3 Abkürzungen 120
10. Literaturverzeichnis 121
Lebenslauf 127

1. Einleitung und Zielsetzung

Nach der Entdeckung der ionischen Leitfähigkeit der Verbindungen Ag_3SBr und Ag_3SI durch Reuter und Hardel (1) ergaben systematische Untersuchungen von Bradley und Greene (2) , daß im System AgI/MI (M= Na, K, Rb, Cs, Tl und NH_4) eine Reihe von Jodoargentaten(I) mit hoher ionischer Leitfähigkeit existiert: z.B. MAg_4I_5 (M= K, Rb und NH_4) oder $[(CH_3)_4N]_2Ag_{13}I_{15}$ (2,3).Einige Jodoargentate(I) sind so gute Ag^+-Ionenleiter,daß sie technische Anwendung gefunden haben,wie z.B. $RbAg_4I_5$ (4). Die technische Bedeutung dieser Verbindungen hat dazu geführt,daß diese Stoffklasse weltweit eingehend untersucht wird (5,6,7,8). Ein wichtiges Kriterium für das Auftreten ionischer Leitfähigkeit in festem Zustand ist,daß neben den besetzten,regulären Gitterpositionen noch freie,energetisch möglichst gleichwertige Lagen vorhanden sind,zwischen denen Ionen einen Platzwechsel vornehmen können (9,10). Im Falle der Jodoargentate(I) sollten dies Jodtetraederlücken sein,zwischen denen Ag^+-Ionen durch gemeinsame Flächen hindurchwandern können. In Verbindungen wie γ-AgI , $RbAg_4I_5$ oder $[(CH_3)_4N]_2Ag_{13}I_{15}$ sind solche Leerstellen in genügender Anzahl vorhanden. Wegen der niedrigen Energiebarriere zwischen den Tetraederlücken wird das Hindurchschlüpfen der Metallionen durch diese Lücken erleichtert (9,10). Aus diesem Grund behalten viele dieser Verbindungen sogar bei Zimmertemperatur ihre Ionenleitfähigkeitseigenschaften.So besitzt $RbAg_4I_5$ mit einem Verhältnis Ag^+-Ionen zur Zahl der vorhandenen Jodtetraederlücken von 12:42 eine spezifische ionische Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur von 0,27 $1/\Omega cm$ und $[(CH_3)_4N]_2Ag_{13}I_{15}$ bei einem Verhältnis von 13:41 eine Leitfähigkeit von 0,04 $1/\Omega cm$. Die niedrige Leitfähigkeit letzterer Verbindung wird auf das kleinere Verhältnis von Anzahl der Tetraederlücken zu Ag^+ zurückgeführt (11) . Um diese Zusammenhänge zwischen Struktur und Ionenleitfähigkeit besser verstehen zu lernen,sind zahlreiche Strukturaufklärungen von Jodoargentaten(I) durchgeführt worden (Tab. 1).

Wegen des hohen Silberpreises ist in der letzten Zeit die Darstellung anderer ionisch leitender Halogenometallate wie z.B. Halogenocuprate(I) interessant geworden (8).

n : p	$Ag_nI_p^{(p-n)-}$	Lit.	$Cu_nI_p^{(p-n)-}$	Lit.
1 : 1	$^3_\infty[AgI]$	13	$^3_\infty[CuI]$	35
1 : 1,15	$^3_\infty[Ag_{13}I_{15}]^{2-}$	11		
1 : 1,18	$^3_\infty[Ag_{11}I_{13}]^{2-}$	14		
1 : 1,19	$^3_\infty[Ag_{21}I_{25}]^{4-}$	15		
1 : 1,2	a) $^3_\infty[Ag_5I_6]^-$	16		
	b) $^1_\infty[Ag_5I_6]^-$	17		
	c) $^3_\infty[Ag_{10}I_{12}]^{2-}$	18		
1 : 1,21	$^3_\infty[Ag_{44}I_{53}]^{9-}$	19		
1 : 1,25	$^3_\infty[Ag_4I_5]^-$	20		
1 : 1,26	$^3_\infty[Ag_{31}I_{39}]^{8-}$	21		
1 : 1,28	$^2_\infty[Ag_{18}I_{23}]^{5-}$	22		
1 : 1,33	a) $^1_\infty[Ag_3I_4]^-$	23		
	b) $^2_\infty[Ag_3I_4]^-$	24		
1 : 1,5	a) $^1_\infty[Ag_2I_3]^-$	25,26,27	a) $^1_\infty[Cu_2I_3]^-$	36
	b) $[Ag_4I_6]^{2-}$	28	b) $Cu_4I_6^{2-}$	37
1 : 2	$^1_\infty[AgI_2]^-$	29,30,31	$^1_\infty[CuI_2]^-$	38
1 : 3	a) $^3_\infty[AgI_3]^{2-}$	32		
	b) $^1_\infty[AgI_3]^{2-}$	33		
	c) $Ag_2I_6^{4-}$	34		

Tab. 1

Jodoargentate(I) und Jodocuprate(I) mit bekannter Strukturen. Die Tabelle enthält die Jodocuprate(I), deren Struktur zu Beginn der vorliegenden Arbeit bekannt waren.

In Abb.1 ist die Temperaturabhängigkeit der spez. Ionenleitfähigkeit für einige Kupfer- und Silberverbindungen gegenübergestellt (5). Der Abbildung ist zu entnehmen, daß bei analoger Zusammensetzung (z.B. AgI/CuI , KAg_4I_5/KCu_4I_5 und $RbAg_4I_5$/$RbCu_4I_5$) die Leitfähigkeit der Silberverbindungen besser ist als die der Kupferverbindungen.

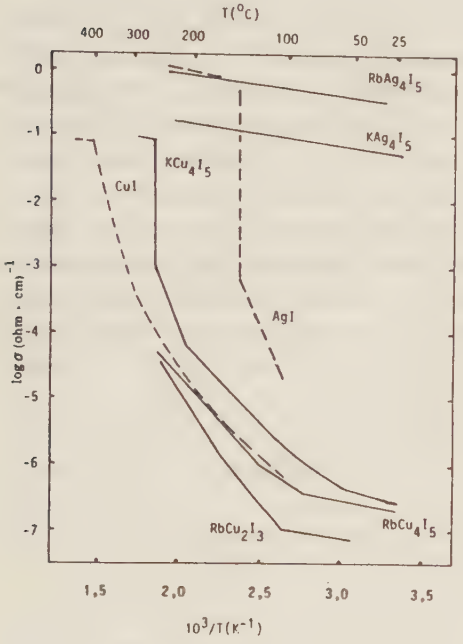


Abb. 1.
Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einiger Kupfer- und Silberhalogenide: $RbAg_4I_5$, KAg_4I_5 , AgI , KCu_4I_5 , CuI , $RbCu_4I_5$, $RbCu_2I_3$ (5a).

Es konnte inzwischen in Systemen CuX/RX (X=Cl ,Br ,I ; R=Alkalimetall oder organische Kationen) eine Reihe von Produkten mit guter Ionenleitfähigkeit hergestellt werden. Üblicherweise werden dazu Preßlinge aus stöchiometrischen Gemischen der Ausgangssubstanzen CuX und RX gepreßt, und ihre Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. So wurde im System N,N-dihydro-triethylendiamindibromid/CuBr bei 87,5 Molprozent CuBr und Zimmertemperatur eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von 0,049 1/Ωcm gemessen (12). Auch im System RbCl/

CuCl wurde über gute Cu^+-Ionenleiter, wie $RbCu_3Cl_4$ ($2{,}25.10^{-3}$ 1/Ωcm) und $RbCu_4Cl_5$ ($8{,}25.10^{-4}$ 1/Ωcm) berichtet (5). Im System CuCl/CuI/RbI zeigt das Mischhalogenid $Rb_4Cu_{16}I_7Cl_{13}$ (0,34 1/Ωcm) gute Ionenleitfähigkeit bei Zimmertemperatur (39).
Bei Jodocupraten(I) ist allgemein im Vergleich zu den Cloro- bzw. Bromocupraten(I) wegen des größeren kovalenten Charakters der Cu-I-Bindung (40) eine niedrigere ionische Leitfähigkeit zu erwarten.
Es sind Versuche unternommen worden, die ionische Leitfähigkeit der gebildeten Produkte in Abhängigkeit von unterschiedlichen Faktoren zu diskutieren. So stellen Bradley und Greene (2) einen Zusammenhang zwischen der Bildung von ionenleitenden Jodoargentaten(I), $Ag_4I_5^-$ und dem Radius des Kations fest. Dieses Argument wird auch von Owens für die Bildung von anderen leitfähigen Jodoargentaten(I) in Betracht gezogen (7,41). Von Takahashi et. al. wird als Parameter "die Flexibilität (Verformbarkeit) des Kations" eingeführt (42). So bildet das N-Methylpyridiniumkation (planares Ringsystem, nicht flexibel) keine leitfähigen Verbindungen, das N-Methylpiperidiniumkation (verformbarer Ring) aber leitende Jodocuprate(I) ($8{,}6.10^{-4}$ 1/Ωcm). Die Substitution des Piperidinringes in 1,2- und 1,4-Stellung ergibt bei Bromocupraten(I) eine Abnahme der ionischen Leitfähigkeit gegenüber dem nichtsubstituierten Ring (42). Auch der Einfluß der Symmetrie des Kations auf die Ionenleitföhigkeit der Halogenocuprate(I) wird von Takahashi et. al. diskutiert (12). Sammells, Gougouta und Owens stellen fest, daß hohe molekulare Symmetrie des Kations in Halogenometallat-Verbindungen zwar die Aktivierungsenergie der Cu^+-Ionenwanderung herabsetzt, aber nicht unbedingt die Ursache für höhere Leitfähigkeit ist (43) .
Während die Jodoargentate(I) oder Jodomercurate(II) in vielfältigen Verhältnissen Metall zu Jod dargestellt und ihre Eigenschaften (z.B. Struktur, Leitfähigkeit, Schwingungsspektren) untersucht sind, gehören die Jodocuprate(I) zu den weniger untersuchten Bereichen der Strukturchemie. Es ist wenig über die Strukturen dieser Stoffklasse bekannt. Das hat unter anderem folgende Gründe:
a) Wegen der besseren ionischen Leitfähigkeit von Jodoargen-

taten(I) und deren technischer Bedeutung waren bisher überwiegend Strukturuntersuchungen von Vertretern dieser Verbindungsklasse durchgeführt worden.

b) Es war bislang schwierig, für Röntgenstrukturuntersuchungen geeignete Einkristalle von Jodocupraten(I) zu erhalten (44).

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden gewöhnlich an getemperten Gemischen von Kupfer(I)Jodid CuI und den entsprechenden Jodiden RI (R = organisches oder anorganisches Kation) durchgeführt. Dies erlaubt meist keine detaillierte Aussage über die Strukturen der gebildeten Jodocuprate(I). Um eine systematische Untersuchung dieser Stoffklasse zu ermöglichen, werden in der vorliegenden Arbeit Darstellungs- und Trennverfahren für Jodocuprate(I) beschrieben. Zur Charakterisierung der dargestellten Verbindungen wurden neben röntgenografischen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen auch Thermoanalysen (Differentialthermoanalysen DTA und Thermogravimetrie DTG) sowie Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt.

2. Diskussion der Darstellungsverfahren

Drei Verfahren werden zur Darstellung von Jodocupraten(I) angewandt.

a) Umsetzung von Kupferjodid und Jodid (RI) in organischen oder wässrigen Lösungen (45), $nCuI + mRI \longrightarrow R_mCu_nI_{m+n}$ (R= org. oder anorg. Kation).

b) Umsetzung von metallischem Kupfer mit Trijodiden (RI_3) bzw. Jodid und Jod ($RI + I_2$) in organischen Lösungsmitteln (46).

c) Elektrochemische Synthese in Zellen des Typs $Pt_{\ominus}$ / $CH_3CN + R'X + (C_2H_5)_4NX/Cu_{\oplus}$ (R' = CH_3, C_6H_5, $C_6H_5CH_2$; X = Cl, Br, I) (47,48). Dabei laufen folgende Reaktionen ab:

Kathode: $R'X \xrightarrow{e^-} \dot{R}' + X^-$

Anode : $X^- \longrightarrow \dot{X} + e^-$

$\dot{X} + M \longrightarrow MX$

M = Anodenmaterial, in diesem Fall Cu.

Während bei Reaktion a) CuI direkt eingesetzt wird, entsteht dieses bei den Reaktionen b) und c) erst durch die Oxydation des metallischen Kupfers mit Jod. Die Bildung stabiler Solvo-Komplexe des Jodocuprat(I)ions ist in dem jeweiligen Lösungsmittel die Folgereaktion und für alle drei Reaktionswege gleich. Die Beobachtung, daß aus verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedliche Jodocuprat(I)spezies ausfallen, hängt sicherlich auch vom Löslichkeitsverhalten von Kupferjodid und den gebildeten Solvo-Komplexen in den unterschiedlichen verwendeten Lösungsmitteln ab.

Die Reaktionen a) und b) können auch als Festkörperreaktionen durchgeführt werden. Dabei werden, wie es sich gezeigt hat, gegenüber den Reaktionen in Lösungen keine neuen Verbindungen erhalten. Einige Spezies werden aber bevorzugt und mit anderen Ausbeuten als in Lösung gebildet. Eine Festkörperreaktion nach dem Schema b) kann schon beim Mörsern der Ausgangsgemische ablaufen, während für eine Umsetzung nach dem Reaktionsschema a) die Probe einige Zeit getempert werden muß.

Nach dem Reaktionsverfahren c) soll die Darstellung von $(Et_4N)_3CuI_4$ möglich sein, wie Tuck und Said berichten (48). Es

wurde versucht unter vergleichbaren Bedingungen (Mengenverhältnisse,Lösungsmittel,Fällungsbedingungen) $(Et_4N)_3CuI_4$ darzustellen.Dabei konnte aber nur die Ausgangssubstanz Tetraethylammoniumjodid isoliert werden (s. 2.1.3.1c). Versuche anderer Arbeitsgruppen $(Et_4N)_3CuI_4$ nach der Vorschrift von Tuck und Said zu isolieren,führten ebenfalls nicht zum Erfolg (49). Tuck und Said berichten auch über die Darstellung von $(Et_4N)CuI_2$ nach dem gleichen Verfahren. Die Verbindung wird als blaß braun gefärbt beschrieben,weitere Angaben über diese Verbindung fehlen leider(48).Die zwei Verbindungen,die nach dem Reaktionsverfahren b) mit einer Zusammensetzung $(Et_4N)CuI_2$ dargestellt wurden,sind aber farblos (s. 2.1.3.1.).

Aus Acetonlösungen können bei Raumtemperatur mit schwach polaren bzw. unpolaren Lösungsmitteln wie Äther,Petroläther,Benzol, Toluol,CCl_4 oder Chloroform meist nur Verbindungen mit einem Verhältnis Cu:I=1:2 ausgefällt werden.Dies stimmt mit Beobachtungen von Khan und Zaidi (50) im System CuI/KI überein.In der Regel liefern alle Fällungsmittel das gleiche Produkt, Unterschiede ergeben sich aber in der Güte der Kristalle.
Ausnahmen:

a) Bei der Darstellung von $(Pr_4N)CuI_2$ wird durch die Fällung aus Acetonlösung mit CCl_4 nicht nur $(Pr_4N)CuI_2$,sondern auch eine gelbe Verbindung mit einem Verhältnis Cu : I = 2 : 3 isoliert.Hier werden Lösungsmittelmoleküle in das Kristallgitter eingebaut. Der gelben Verbindung kommt die wahrscheinliche Zusammensetzung $[(Pr_4N)_2Cu_4I_6].2CCl_4$ zu (s. 5. 2.6.4.). Mit $(Pr_4N)^+$ als Kation konnte aus der Acetonlösung zusätzlich die Verbindung $(Pr_4N)_2Cu_5I_7$ ausgefällt werden.
b) Bei der Umsetzung mit dem zweifach geladenen Kation $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)^{2+}$ konnte in der Acetonlösung kein Kupfer nachgewiesen werden und daher kein Jodocuprat(I) ausgefällt werden.
c) Mit dem Kation $(Et_4N)^+$ bilden sich mit dem Fällungsmitteln Äther bzw. Benzol zwei Verbindungen der Zusammensetzung $(Et_4N)CuI_2$.

Beim Abkühlen heißer acetonischer Reaktionslösungen fallen höher kondensierte Produkte wie $Cu_2I_3^-$ oder $Cu_3I_4^-$ aus. Sie sind in Lösungsmitteln mit guten Donatoreigenschaften, wie DMF oder DMSO löslich und können aus diesen durch unpolare Lösungsmittel, die in DMF bzw. DMSO löslich sind, ausgefällt werden.

Der Reaktionsrückstand bei der Umsetzung in Aceton enthält neben überschüssigem Kupfer noch Kupferjodid und höher kondensierte Jodocuprate(I).Die Trennung und Reinigung kann z.B. durch Lösen in DMF und Ausfällen erfolgen. Beim Einsatz von n-Tetrabutylammoniumjodid wird im Reaktionsrückstand nur Kupfer und Kupferjodid nachgewiesen,Jodocuprate waren dort nicht nachzuweisen.

Eine Umkristallisation von Jodocupraten(I) ist nicht sinnvoll, da unterschiedliche Jodocuprat(I)anionen im Festkörper bzw. in der Lösung vorliegen. Versuche der Umkristallisation führen häufig zu neuen Produkten oder Kristallgemischen, z.B. werden durch Erhitzen von $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ in Aceton $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ und $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$ erhalten.Die Extraktion des Reaktionsrückstandes der Umsetzung $(Ph_4P)I_3$ + Cu mit Aceton, der $(Ph_4P)Cu_3I_4$,Kupferjodid und Kupfer,enthält liefert $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A und -B.

Zur Trennung von Kristallgemischen muß häufig zu ausgefallenen Verfahrensweisen gegriffen werden.So hat sich ein Trennverfahren bewährt, das im Folgenden als Schwebemethode bezeichnet wird.
Bringt man eine Mischung von Kristallen aus zwei oder mehreren Verbindungen unterschiedlicher Dichte in eine Flüssigkeit, so setzen sich die Kristalle der Verbindung mit einer größeren Dichte als die Flüssigkeit ab,während die Kristalle kleinerer Dichte auf der Flüssigkeitsoberfläche bleiben.Flüssigkeiten mit geeigneter Dichte werden durch definierte Mischungen von Dijodmethan mit CCl_4 oder Tuluol erhalten.In diesen Flüssigkeitsmischungen sind Jodocuprate(I) nicht merklich löslich.Auf diese Weise konnten z.B. $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A und -B,mit einem Dichteunterschied von weniger als 0,02 g/cm^3, einwandfrei getrennt werden.

Sehr oft fällt aus der Lösung, unabhängig vom Lösungmittel, ein grünes, röntgenamorphes Produkt, das Kupfer enthält, aus. Über derartige grüne Nebenprodukte wird auch von Said und Tuck berichtet (48). In einem Fall konnten letztere durch Röntgenstrukturaufklärung die Zusammensetzung $[Cu(bipy)_2Br]Br$ bestimmen (51). Kupfer liegt in dieser Verbindung in der Oxydationsstufe +2 vor. Es wird vermutet, daß die Entstehung von Cu^{2+}-Verbindungen durch die Gegenwart von Wasser begünstigt wird. Für die Reaktion

$2Cu^+(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + Cu$ liegt die Gleichgewichtskonstante $K=[Cu^{2+}][Cu]/[Cu^+]$ in der Größenordnung von 10^6 (52). Die Entstehung der grünen Produkte könnte durch Feuchtigkeit in Gang gesetzt worden sein. Die Bildung von Cu^{2+} ist nicht auf die Gegenwart organischer Kationen beschränkt. Dies wird dadurch belegt, daß auch in Gegenwart des anorganischen Kations Cs^+ grüne Produkte ausfallen.

Bei Fällung mit chlorierten Lösungs- bzw. Fällungsmitteln wie CCl_4 und Chloroform wurde in einigen Fällen ein Halogenaustausch beobachtet. Dabei fielen Clorocuprate(I) aus und die Mutterlauge färbte sich braun, was ein Hinweis auf die Bildung von Jod ist. Wahrscheinlich verläuft der erste Reaktionsschritt nach den schon bekannten Reaktionsgleichungen (I) und (II) mit Sauerstoff:

$$CCl_4 + 1/2\ O_2 \longrightarrow COCl_2 + Cl_2 \qquad (I)$$

$$2CHCl_3 + 3/2\ O_2 \longrightarrow 2COCl_2 + Cl_2 + H_2O \qquad (II)\ .$$

Für den Ablauf der Reaktionen (I) und (II) sind Temperaturen von mindestens 100° C erforderlich (53). Der bei den vorliegenden Untersuchungen zufällig entdeckte Halogenaustausch fand bei niedrigeren Temperaturen statt (ca. 35° C, stark aufgeheizter Laborraum an einem heißen Sommertag). Ähnliche Austauschreaktionen hat auch M. Nilsson beobachtet (54). Er berichtet über die Bildung von Chlorbenzol bei ca. 180° C in einer Lösung von Dichlorocuprat(I) und Jodbenzol.

Die im Folgenden beschriebenen Jodocuprate(I) wurden nach den Verfahren a) und b) dargestellt. Bei Reaktion b) wird mit einem Überschuß an Kupfer gearbeitet, um eine Oxydation von Jodid zu vermeiden. Die Reaktionen wurden in konzentrierten Lösungen von Kupferjodid in Aceton bzw. DMF durchgeführt. Wasser als Lösungsmittel ist wegen der geringen Löslichkeit von CuI und der Unbeständigkeit der Jodocuprat(I)anionen in Wasser ungeeignet. Es wurde beobachtet, daß bei Zugabe von Wasser zu Lösungen von Jodocupraten(I) in Aceton oder DMF Kupferjodid ausfällt. Aus diesem Grund wurden nur wasserfreie Lösungsmittel verwendet. Um Nebenreaktionen, die zur Bildung von Cu^{2+} führen zu vermeiden, wurde unter N_2-Strom gearbeitet. Nach der Abtrennung der festen Reaktionsrückstände wurden die Reaktionslösungen mit unpolaren Lösungsmitteln versetzt. Durch Wahl geeigneter Bedingungen (Fällungsmittel, Fällungsgeschwingigkeit) können gut ausgebildete Kristalle zur Röntgenstrukturaufklärung erhalten werden.

2.1. Experimentelles

Im folgenden Abschnitt werden die präparativen Vorschriften, Anionenstrukturen, Schwingungsspektren (IR und Raman) im fernen IR, Thermoanalysen und Leitfähigkeitsmessungen von Jodocupraten(I) mit organischen Kationen beschrieben. Die stöchiometrischen Zusammensetzungen der Proben wurden durch Elementaranalysen ermittelt. Die gebildeten Phasen wurden mit röntgenografischen Methoden (Zählrohrdiffraktometer, Guinier- und Gandolfiverfahren) charakterisiert. Zur Ermittlung der Raumgruppen wurden Einkristallmethoden (Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen) eingesetzt. Aus den Gitterkonstanten wurden Pulverdiagramme berechnet und mit den entsprechenden gemessenen Diagrammen zur Überprüfung der Phasenreinheit der Proben verglichen.
Die Röntgenstrukturaufklärungen wurden von Prof.Dr.H.Hartl durchgeführt.

2.1.1. Verbindungen mit N-Methylpyridinium als Kation, $(Py\text{-}CH_3)^+$

2.1.1.1. Darstellung der Verbindungen:

N-Methylpyridiniumdijodocuprat(I) , $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ und

N-Methylpyridiniumtrijododicuprat(I), $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$

a) 1,105 g (0,005 Mol) N-Methylpyridiniumjodid und 1,27 g (0,02 Mol) Kupferpulver werden in 50 ml Aceton unter Rückfluß erhitzt und 1,27 g (0,005 Mol) Jod hinzugegeben . Die Mischung wird dann bis zu einer schwachen Gelbfärbung im N_2-Strom gekocht und heiß abfiltriert.Nach dem Abkühlen fallen aus der Lösung gelbe,prismenförmige Kristalle der Zusammensetzung $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ aus, Schmp. 138-140° C . $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ ist in Aceton und anderen polaren organischen Lösungsmitteln löslich.

Analysen: ber.: C=17,51% , H=1,96% , N=3,40% , Cu=15,44%
gem.: C=17,43% , H=2,00% , N=3,41% , Cu=15,35% .

Im Beugungsdiagramm des Reaktionsrückstandes werden neben den Reflexen von Kupfer und Kupferjodid noch zusätzliche Reflexe beobachtet.Der Reaktionsrückstand wird deshalb mit DMF behandelt und das Filtrat mit Chloroform versetzt.Dabei erwärmt sich die Lösung und es fallen weiß-grüne nadelförmige Kristalle aus.Die Beugungsreflexe sind mit den zusätzlich beobachteten Reflexen des Reaktionsrückstandes identisch.Aus der Analyse wird die Zusammensetzung $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$ errechnet, Schmp.164-165° C.

Analysen: ber. C=11,97% , H=1,33% , N=2,33% , Cu=21,11%
gem. C=11,79% , H=1,39% , N=2,58% , Cu=21,27% .

Führt man die Reaktion in DMF durch und fällt mit Chloroform aus,so entsteht nur $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$.Behandelt man $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ mit heißem Aceton,so fällt $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$ aus.

b) Eine Mischung aus CuI und $(Py\text{-}CH_3)I$ ($(Py\text{-}CH_3)^+$:I=2:3) wird in Aceton ca. 1 Stunde unter Rückfluß gekocht und heiß abfiltriert.Nach dem Abkühlen des Filtrats fallen gelbe Kristalle aus.Das Beugungsdiagramm dieses Niederschlages ist mit dem

von $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ identisch. Der Reaktionsrückstand enthält $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$ und CuI . Wird der Reaktionsrückstand in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton extrahiert, so fällt aus der Extraktionslösung $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ aus.

c) Festkörperreaktionen: 1,105 g N-Methylpyridiniumjodid und 1,27 g Kupferpulver werden gut durchmischt und unter Rühren in einem Porzellanmörser mit 1,27 g Jod versetzt. Die Mischung fängt sofort an zu schmelzen . Das Beugungsdiagramm dieser Mischung zeigt neben Kupfer, CuI und Spuren von $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ die Bildung von $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$ als Hauptprodukt Wird die Mischung in einer Glasampulle eingeschmolzen und eine Woche bei 90°C getempert, dann zeigt das Beugungsdiagramm nur die Reflexe von $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$ und von nicht umgesetztem Kupfer.

Kristalldaten

	$(Py\text{-}CH_3)CuI_2$	$(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$
Gitterkonstanten [Å]	a= 16,421(4) b= 18,424(4) c= 6,547(3)	a= 18,180(4) b= 6,288(2) c= 11,191(3)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
V [$Å^3$]	1980,732	1279,31
Raumgruppe	Pbam	Pnma
Z	8	4
$d_{rön.}$ [g/cm^3]	2,76	3,129
R-Wert [%]	3,6	4,7

Tab. 2

2.1.1.2. Anionenstrukturen

$(Py\text{-}CH_3)CuI_2$

Das Anion CuI_2^- (Abb. 2) besteht aus CuI_4-Tetraeder, die über gemeinsame Kanten zu unendlichen Ketten verknüpft sind (54) (SiS_2-Typ) . Zwei über einer gemeisamen Kante verknüpfte CuI_4-Tetraeder stellen ein Bauelement dieser Kette dar (Abb. 43d).

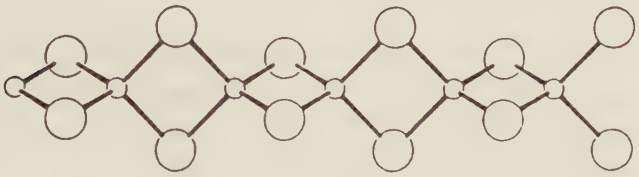


Abb. 2 Anionenstruktur in $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ .Formelmäßige Strukturbeschreibung des Anions: $^1_\infty[CuI_{4/2}]^-$.

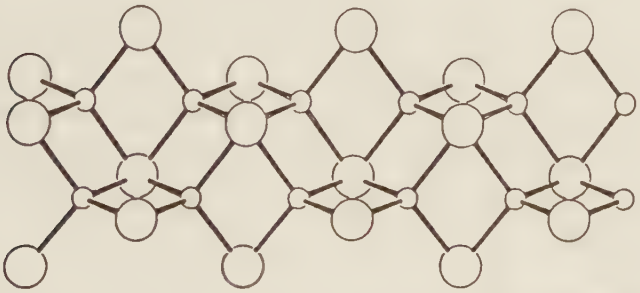


Abb. 3 Anionenstruktur in $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$. Formelmäßige Strukturbeschreibung des Anions: $^1_\infty[(CuI_{2/4}\ I_{2/2})_2]^-$.

$(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$

Das Anion $Cu_2I_3^-$ (Abb.3) besteht aus CuI_4-Tetraedern, die über drei gemeinsame Kanten zu Doppelketten verknüpft sind (55) ($(CH_3)_4N$-Ag_2I_3-Typ). Die Verknüpfung von vier CuI_4-Tetraeder über zwei gemeinsamen Kanten ergibt ein Bauelement der Anionenkette (Abb.43e). Durch diese Art der Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder wird eine

unbesetzte pyramidale Lücke aus fünf Jodatomen gebildet.

2.1.1.3. Spektroskopische Daten

Die IR- und Ramanspektren von $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ und $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$ sind in Abb.4 und 5 dargestellt, und die Wellenzahlangaben (cm^{-1}) im fernen IR in Tab.3 aufgeführt.

$(Py\text{-}CH_3)CuI_2$			$(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$		
R 298 K	IR 298 K	IR 77 K	R 298 K	IR 298 K	IR 77 K
21 sw					
32 m			33 s		
39 m					
			44 m		
48 m					
63 m			63 m		
	70 m	69 m		70 s	72 s
75 s		74 su			
				87 s	
	90	94			95 s
	104 s	106	108 m		
	111	113 s			
	116				
119 m		122	119 su	121 s	
					127 s
153 sw(Ka)					
221 sw(Ka)					
			225 sw(Ka)		
230 sw(Ka)					

Tab. 3

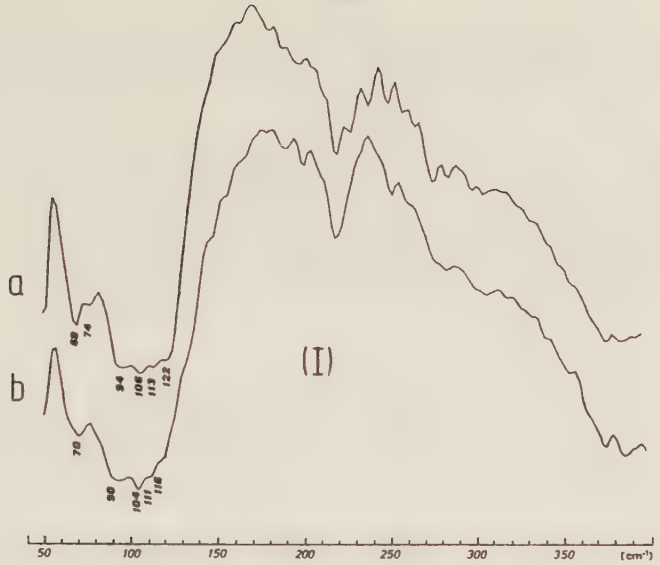
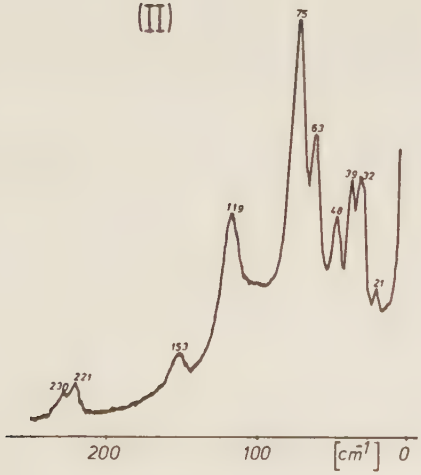


Abb.4
I)* IR- (bei a) 77 und b) 298 K) und
II) Ramanspektren (20 mW , 6471 Å) von $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$.



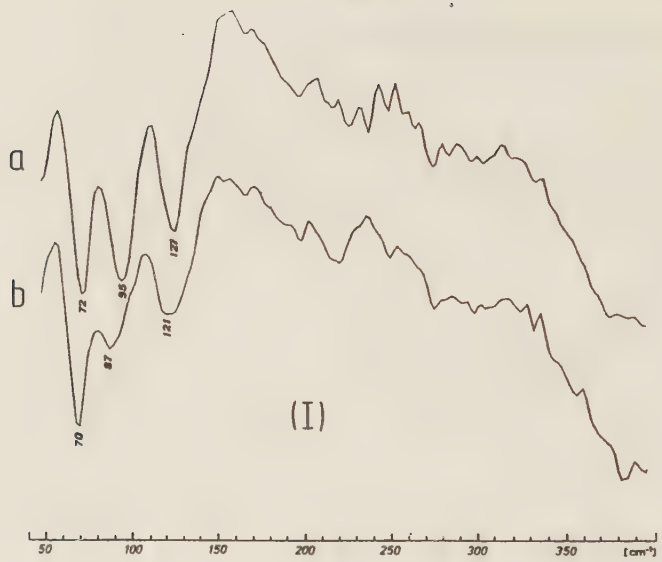
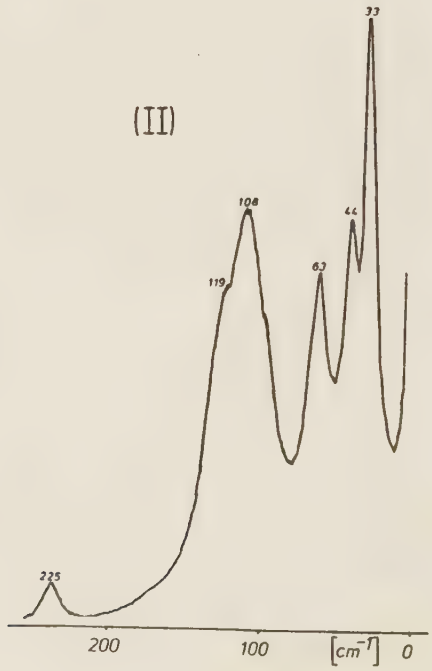


Abb.5
I) * IR- (bei a) 77 und b) 298 K) und
II) Ramanspektren (20 mW , 6471 Å) von $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$.



2.1.2. Verbindungen mit Dimethyl(3-dimethylamino-2-aza-2-propenyliden)ammonium als Kation, $[(CH_3)_2N{=}CH{-}N{=}CH{-}N(CH_3)_2]^+$, $(C_6H_{14}N_3)^+$

2.1.2.1. Darstellung der Verbindungen: Dimethyl(3-dimethylamino-2-aza-2-propenyliden)ammoniumdijodocuprat(I), $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$ und Dimethyl(3-dimethylamino-2-aza-2-propenyliden)ammoniumtrijododicuprat(I), $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$

2,55 g (0,005 Mol) $(C_6H_{14}N_3)I_3$ und 1,28 g (0.02 Mol) Kupferpulver werden in Aceton bis zu einer schwachen Gelbfärbung im N_2-Strom gekocht und heiß filtriert. Bei Zimmertemperatur fallen nach ca. 2 Tagen weiße, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$ aus.

Analysen:

ber.: C=11,33% , H=2,21% , N=6,60% , Cu=19,98% , I=59,86%

gem.: C=11,43% , H=2,21% , N=6,55% , Cu=19,81% , I=59,40% .

Der Reaktionsrückstand, der neben überschüssigem Kupfer noch $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$ und CuI enthält, wird mit DMF behandelt, filtriert und anschließend mit trockenem Benzol versetzt. Anhand des Beugungsdiagrammes wurde der ausgefallene weiße Niederschlag als $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$ identifiziert, Schmp. 189-190° C. Setzt man der gelben, acetonischen Reaktionslösung (s.o.) 80 ml wasserfreien Äther zu, so fallen weiße, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$ aus, Schmp. 130-131° C.

Analysen: ber.: C=16,17% , H=3,16% , N=9,43%

gem.: C=16,19% , H=3,05% , N=9,46% .

2.1.2.2. DTA- und DTG-Messungen

$(C_6H_{14}N_3)CuI_2$ wurde zwischen -140 und 230° C untersucht. Die Messungen geben keine Hinweise auf einen Massenverlust bzw. Phasenumwandlung.

$(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$ wurde zwischen -150 und 220° C untersucht. In diesem Temperaturbereich wurden keine Hinweise auf einen Massenverlust bzw. Phasenumwandlung beobachtet. Der bei 200° C beobachtete

(endoterme) Vorgang konnte beim Abkühlen der Probe auf Zimmertemperatur nicht beobachtet werden. Das Beugungsdiagramm der erstarrten Probe ist aber mit $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$ identisch.

Kristalldaten

	$(C_6H_{14}N_3)CuI_2$	$(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$
Gitterkonstanten[Å]	a= 18,316(5) b= 10,086(3) c= 6,723(3)	a= 15,72(1) b= 12,27(1) c= 8,50(1) β= 108,26(6)°
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
V[Å^3]	1241,97	1556,96
Raumgruppe	Pnma	$C_{2/c}$
Z	4	4
$d_{rön.}$[g/cm^3]	2,38	2,53
R-Wert[%]	4,2	3,4

Tab. 4

2.1.2.3. Anionenstrukturen

$(C_6H_{14}N_3)CuI_2$

Das Anion CuI_2^- in $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$ besitzt die gleiche Struktur wie in $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ (SiS_2-Typ) (Abb.2).

$(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$

Das Anion $Cu_2I_3^-$ besteht aus abwechselnd über Kanten und Flächen zu unendlichen Ketten verknüpften CuI_4-Tetraedern (Abb.6) (57). Zwei über einer gemeinsamen Fläche verknüpte CuI_4-Tetraeder sind ein Bauelement dieser Kette (Abb.43a).

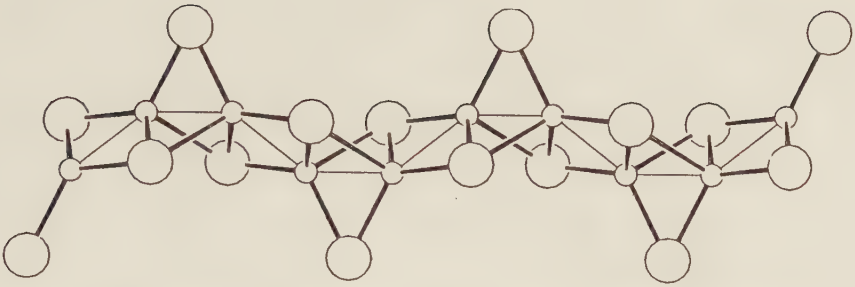


Abb.6 Anionenstruktur von $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$. Formelmäßige Strukturbeschreibung des Anions: $^1_\infty[(CuI_{1/2}\ I_{3/3})_2]^-$.

2.1.2.4. Spektroskopische Daten

IR- und Ramanspektren von $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$ und $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$ im fernen IR sind in Abb.7 dargestellt, die Wellenzahlangaben (cm^{-1}) sind in Tab.5 zusammengestellt.

$(C_6H_{14}N_3)CuI_2$			$(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$		
R 298 K	IR 298 K	IR 77 K	R 298 K	IR 298 K	IR 77 K
17 s					
29 m			29 m		
			40		
46 s			(Läser)		
58 s					
		68 s		68 s	68 s
73 m	76 s		75 s		
88 m					
				99 } s	100 m
107 sw	102 s	105 } s	119 m	103 }	
133 } sw	132 su	115 }		130 } s	136 s
140 }		138 sw		138 }	
				157 s	164 s

Tab.5

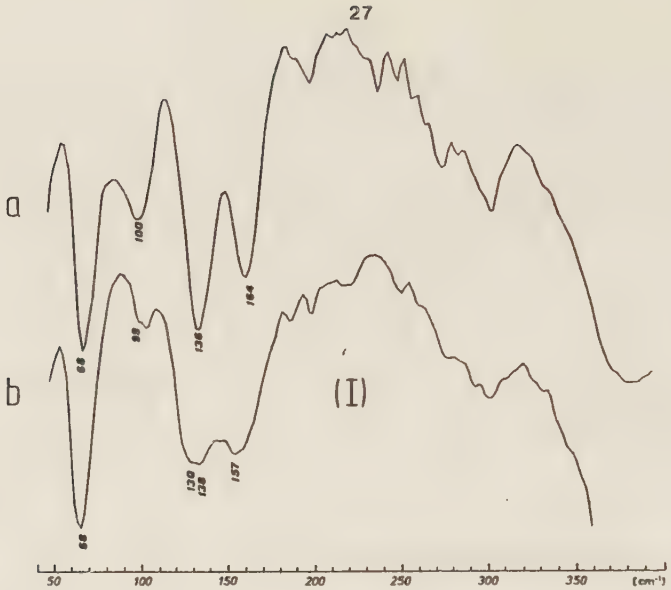


Abb.7

I) *IR- (bei a) 77 und b) 298 K)und

II) Ramanspektren (15 mW , 4880 Å) von $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$.

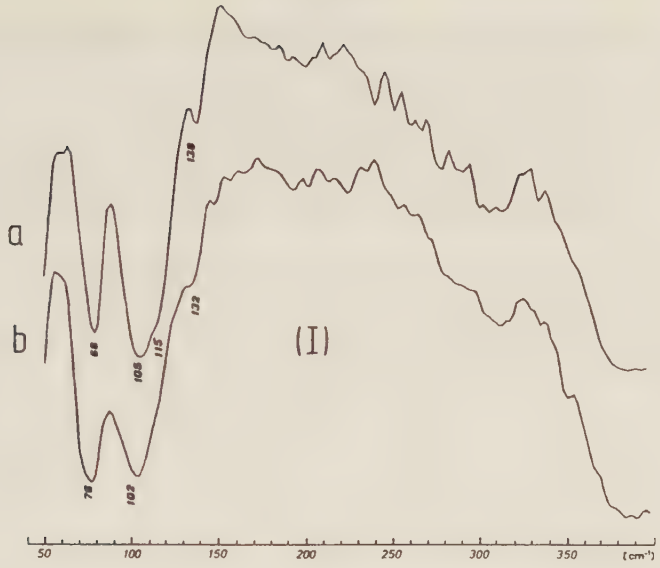
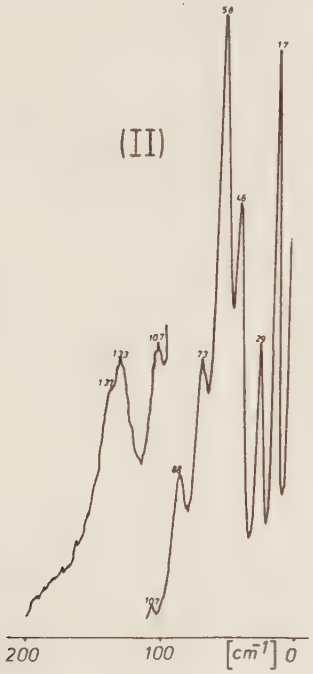


Abb.8
I) *IR- (bei a) 77 und
b) 298 K)und
II) Ramanspektren (30
mW , 4880 Å) von
$(C_6H_{14}N_3)CuI_2$.



2.1.3. Verbindungen mit Tetraethylammonium als Kation, $(Et_4N)^+$

2.1.3.1. Darstellung der Verbindungen:
Tetraethylammoniumdijodocuprat(I)-A , $(Et_4N)CuI_2$-A ,
Tetraethylammoniumdijodocuprat(I)-B , $(Et_4N)CuI_2$-B und
Tetraethylammoniumtrijododicuprat(I), $(Et_4N)Cu_2I_3$.

a) 2,57 g (0,01 Mol) Tetraethylammoniumjodid und 2,54 g (0,04 Mol) Kupferpulver werden in 100 ml Aceton erhitzt. Anschließend wird nach Zugabe von 2,54 g (0,01 Mol) Jod bis zu einer schwachen Gelbfärbung im N_2-Strom gekocht und heiß fitriert. Aus dem Filtrat fallen nach einigen Tagen weiße, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung $(Et_4N)Cu_2I_3$, Schmp. 175-178° C . Das Filtrat wird noch zwei Tage im Kühlschrank aufbewahrt und die ausfallenden Kristalle von $(Et_4N)Cu_2I_3$ abfiltriert.

Analysen: ber.: C=15,06% , H=3,16% , N=2,19%
gem.: C=15,25% , H=3,38% , N=2,25% .

Bei langsamem Zutropfen von Äther zu diesem Filtrat fallen weiße, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung $(Et_4N)CuI_2$-A aus , Schmp. 122-124° C.

Durch Fällung mit Benzol aus dem kalten Filtrat (ca. 5° C) , werden weiße, hohle, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung $(Et_4N)CuI_2$-B gebildet , Schmp. 122-124° C .

Analysen: für $(Et_4N)CuI_2$ ber.: C=21,46% , H=4,50% , N=3,12%
für $(Et_4N)CuI_2$-A gem.: C=22,00% , H=4,60% , N=3,15%
für $(Et_4N)CuI_2$-B gem.: C=21,46% , H=4,46% , N=3,10%.

Bei einer Fällung mit Benzol bei Zimmertemperatur wird eine Mischung von $(Et_4N)CuI_2$-A und -B gebildet.

Der Reaktionsrückstand enthält neben Kupfer noch $(Et_4N)Cu_2I_3$ und Kupferjodid. Es wurde versucht, durch das Auflösen des Reaktionsrückstandes in DMSO $(Et_4N)Cu_2I_3$ von Kupfer und CuI zu trennen. Dabei entstand als unerwünschtes Nebenprodukt ein röntgenamorphes Pulver.

b) Eine Umsetzung von $(Et_4N)I$ und CuI mit einem Molverhältnis

Cu:I=1:3 ergab im Reaktionsrückstand nur $(Et_4N)Cu_2I_3$ .Wird das Filtrat bei Zimmertemperatur mit Benzol versetzt,so entstehen $(Et_4N)CuI_2$-A und -B .Der Reaktionsrückstand wurde in einem Soxhlet-Extraktor mit Aceton behandelt.Der Extraktionsrückstand enthält nur CuI .

c) Said und Tuck berichten über eine elektrolytische Synthese von $(Et_4N)_3CuI_4$ (48).Die Darstellung von $(Et_4N)_3CuI_4$ wurde nach dem Reaktionsweg b) (s. 2.1.) mit den von diesen Autoren angegebenen Molverhältnissen,Lösungsmitteln und Fällungsbedingungen versucht.
1 g (0,0039 Mol) Tetraethyammoniumjodid, 0.165 g (0,00065 Mol) Jod und 0,082 g (0,0013 Mol) Kupferpulver wurden in 50 ml Acetonitril bis zu einer schwachen Gelbfärbung im N_2-Strom gekocht und heiß filtriert.In einem Rotationsverdampfer wurde das Volumen des Filtrates auf die Häfte reduziert. Dabei fielen weiße ,tetraedrische Kristalle aus.Anhand des Beugungsdiagrammes wurde die Verbindung als Tetraethylammoniumjodid identifiziert.

d) In einer erstarrten Schmelze von $(Et_4N)CuI_2$-B liegt nur $(Et_4N)CuI_2$-A vor.

2.1.3.2. Anionenstruktur von $(Et_4N)Cu_2I_3$

Das Anion in $(Et_4N)Cu_2I_3$ ist wie in $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$(s.2.1.2.3.) aus abwechselnd über Flächen und Kanten zu Ketten verknüpften CuI_4-Tetraedern aufgebaut (Abb.6) (57) .

2.1.3.3. Spektroskopische Daten

Die IR- und Ramanspektren von $(Et_4N)CuI_2$-A und $(Et_4N)CuI_2$-B und $(Et_4N)Cu_2I_3$ sind in Abb. 9,10 und 11 dargestellt.Die Wellenzahlangaben (cm^{-1}) sind in Tab.7 zusammengestellt .

Kristalldaten

	$(Et_4N)CuI_2$-A	$(Et_4N)CuI_2$-B	$(Et_4N)Cu_2I_3$
Gitterkonstanten [Å]	a= 8,65(3) b=14,34(2) c=11,32(4) β=83,2(2)°	a=19,55(2) b=12,23(3)	a= 8,420(2) b=17,755(4) c=10,736(2)
Kristallsystem	monoklin	hexagonal	orthorhomb.
Raumgruppe	$P2_1/m$	$P6_3/m$	$Pna2_1$
Z	4	12	4
V [Å^3]	1394,8	3983,51	1605,0
$d_{exp.}$ [g/cm^3]	2,1	2,23	
$d_{rön.}$ [g/cm^3]			2,64
R-Wert [%]			5,6

Tab.6

$(Et_4N)CuI_2$-A		$(Et_4N)CuI_2$-B		$(Et_4N)Cu_2I_3$	
IR	R	IR	R	IR	R
	32 s		21 m		37 sw
	45 m		38 (Läser)		40 (Läser)
	56 sw		50 m		
					61, 66 s
	75 sw		69 m	73 m	
	83 sw				77 s
			115 m		119 m
120 sw	126 m	120 m		120 sw	
				125 sw	
	148 sw	148 s		130 sw	
160, 174 s				158, 168 s	
	204 sw				
			215 sw		

Tab.7

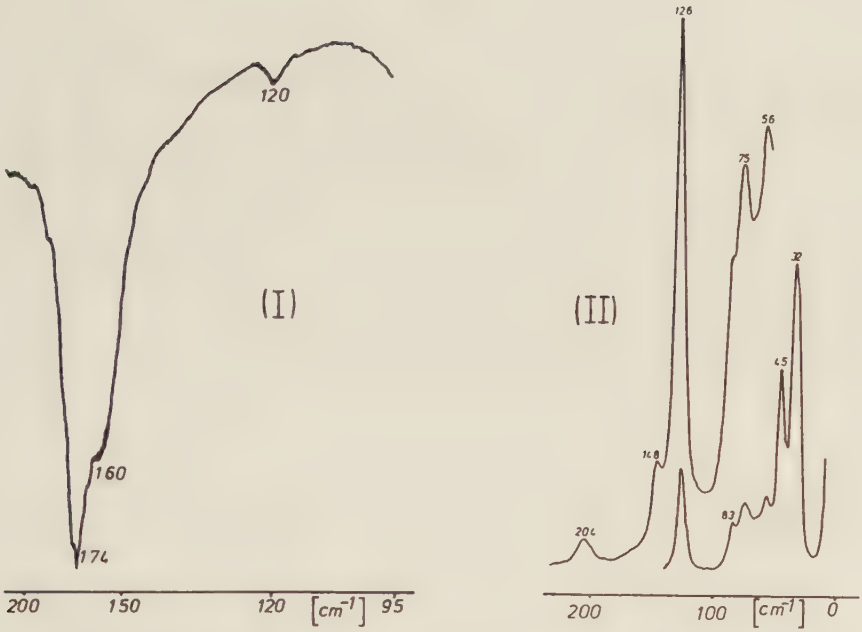
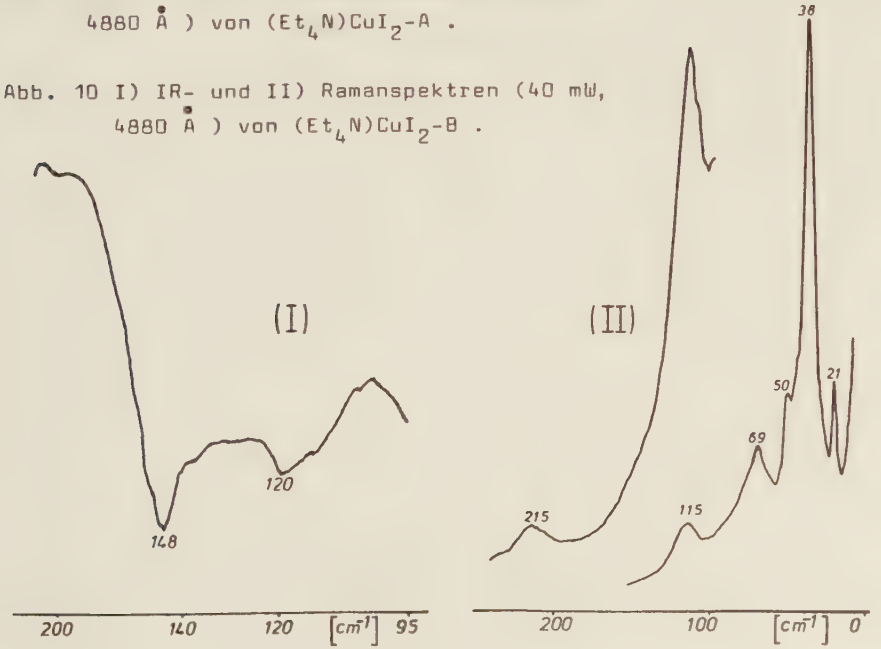


Abb.9 I) IR- und II) Ramanspektren (40 mW, 4880 Å) von $(Et_4N)CuI_2$-A .

Abb. 10 I) IR- und II) Ramanspektren (40 mW, 4880 Å) von $(Et_4N)CuI_2$-B .



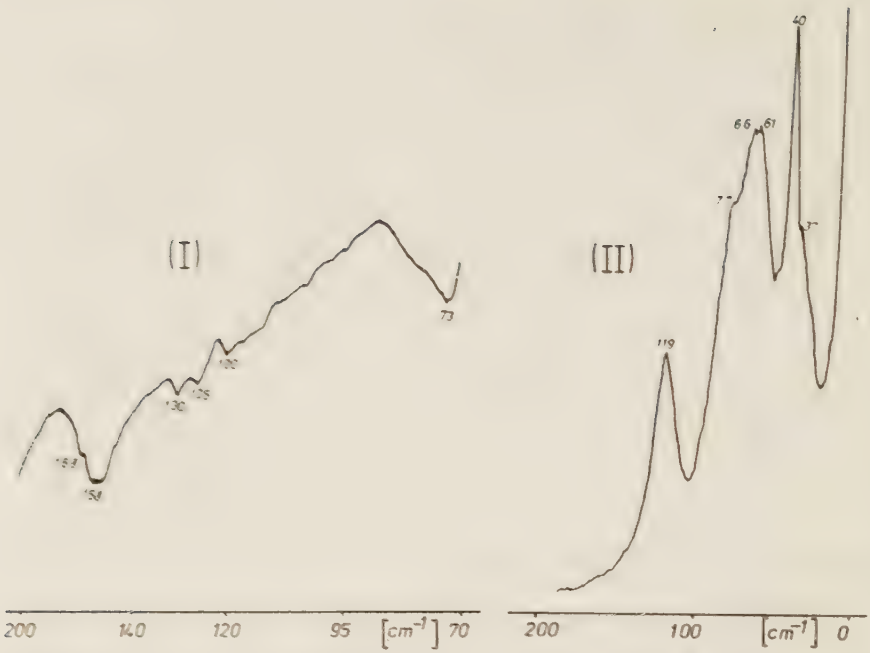


Abb.11 I) IR- und II) Ramanspektren (15 mW, 4880 Å) von $(Et_4N)Cu_2I_3$.

2.1.4. Verbindungen mit Tetra-n-propylammonium, $(Pr_4N)^+$, als Kation

2.1.4.1. Darstellung der Verbindungen:

Bis(tetra-n-propylammonium)tetrajododicuprat(I), $(Pr_4N)_2Cu_2I_4$,
Bis(tetra-n-propylammonium)heptajodopentacuprat(I), $(Pr_4N)_2Cu_5I_7$,
Tetra-n-propylammoniumtetrajodotricuprat(I), $(Pr_4N)Cu_3I_4$ und Tetra-n-propylammoniumtrijododicuprat(I)-Tetrachloromethan, $[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$

a) 2 g (0,0064 Mol) Tetra-n-propylammoniumjodid, 1,62 g (0,0064 Mol) Jod und 1,59 g (0,025 Mol) Kupferpulver werden in 70 ml Aceton bis zu einer schwachen Gelbfärbung gekocht und heiß filtriert. Aus dem Filtrat fallen nach ca. 2 Tagen im Kühlschrank gut ausgebildete, weiß-gelbe Kristalle der Zusammensetzung $(Pr_4N)Cu_3I_4$ aus, Schmp. 210-211°C, Ausbeute 11,5%.

Analysen: ber.: C= 16,8% , H= 3,29% , N= 1,63%
gem.: C= 16,53%, H= 3,32% , N= 1,60% .

Bei Zutropfen von Äther zu diesem Filtrat fallen weiße Kristalle aus. Aus diesem Niederschlag wurde mit der Schwebemethode (Dijodmethan/Toluol) neben geringen Mengen nadelförmiger Kristalle der Zusammensetzung $(Pr_4N)_2Cu_5I_7$, Schmp. 207-210°C, als Hauptprodukt $(Pr_4N)CuI_2$, Schmp. 168-169°C, Ausbeute 65,6%, isoliert. Die Röntgenstrukturaufklärung der Verbindung $(Pr_4N)CuI_2$ hat gezeigt, daß es sich um das Dimere $(Pr_4N)_2Cu_2I_4$ handelt.

Analysen für:

$(Pr_4N)_2Cu_5I_7$ ber.: C=18,25% , H=3,57% , N=1,77%
gem.: C=18,35% , H=3,63% , N=1,64% .

$(Pr_4N)_2Cu_2I_4$ ber.: C=28,61% , H=5,60% , N=2,78%
gem.: C=27,90% , H=5,45% , N=2,63% .

b) Überschichtet man das Filtrat aus a) mit CCl_4, so fallen gelbe, nadelförmige Kristalle aus, die in der Lösung längere Zeit (einige Wochen) aufbewahrt werden können. An der Luft sind die Kristalle unbeständig. Im Ramanspektrum dieser Verbindung können Schwingungsbanden von CCl_4 beobachtet werden. Daraus wird geschlossen, daß CCl_4 im Kristallgitter eingebaut ist. Nach der Auswertung der DTA- und DTG-Daten wird für die gelbe Verbindung die Zusammensetzung $[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$ berechnet.

Analysen: ber.: C=18,41% , H=3,33% , N=1,65% , Cu=14,98%
gem.: C=18,45% , H=3,35% , N=1,78% , Cu=15,32% .

Kristalldaten

	$(Pr_4N)Cu_3I_4$	$(Pr_4N)_2Cu_2I_4$	$(Pr_4N)_2Cu_5I_7$	$[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$
Gitterkonstanten [Å]	a=17,942(4) b=11,395(3) c=11,058(3)	a= 9,042(1) b=12,710(1) c=16,171(2) β=93,31(3)°	a=12,230(5) b=12,543(5) c=33,031(9) β=115,04(5)°	a=15,14(5) b=15,36(2) c=11,41(4)
Kristallsystem	orthorhomb.	monoklin	monoklin	ortorhomb.
V [Å^3]	2260,80	1855,33	4590,75	2651,5
Raumgruppe	Pnna	$P2_1/c$	$P2_1/c$	Pmmn oder $Pmm2_1$
Z	4	2	4	2
$d_{exp.}$ [g/cm^3]	2,55	1,80	2,3	2,12
$d_{rön.}$ [g/cm^3]	2,60	1,80	2,29	
R-Wert [%]	5,0	5,1	6,1	

Tab.8

2.1.4.2. DTA- und DTG-Messungen

$(Pr_4N)Cu_3I_4$ wurde zwischen -140 und 20° C untersucht. In diesem Temperaturbereich wurde keine Massenabnahme bzw. Phasenumwandlung beobachtet.

$[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$ wurde zwischen 25 und 130° C untersucht. Ein endotermer Vorgang (DTA) bei 110° C verbunden mit einer Massenabnahme von 18,5% stimmt sehr gut für die Zusammensetzung $[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$. Für diese Zusammensetzung wird eine Massenabnahme von 18,44% durch die Abgabe von einem Mol CCl_4 berechnet (s. auch 6.1.1).

2.1.4.3. Anionestrukturen

$(Pr_4N)CuI_2$-
In $(Pr_4N)CuI_2$ liegt das Anion $Cu_2I_4^{2-}$ vor (Be_2O_4-Typ) (Abb.12). Die Verbindung muß demnach als $(Pr_4N)_2Cu_2I_4$ formuliert werden. Die Eigensymmetrie des Anions ist C_i.

$(Pr_4N)_2Cu_5I_7$-
In $(Pr_4N)_2Cu_5I_7$ liegt ein isoliertes Anion $Cu_5I_7^{2-}$ mit einer äußerst ungewöhnlichen Struktur vor (58). Das Anion besteht aus fünf CuI_4-Tetraedern, die über gemeinsame Flächen zu einem sternförmigen Gebilde verknüpft sind. Die sieben Jodatome bilden eine pentagonale Bipyramide, die fünf Jod-Tetraeder haben eine gemeinsame Kante (Abb.13).

$(Pr_4N)Cu_3I_4$-
In $(Pr_4N)Cu_3I_4$ ist das Anion aus CuI_4-Tetraedern, die über Kanten und Flächen zu eindimensionalen Ketten verknüpft sind, aufgebaut (Abb.14). Drei CuI_4-Tetraeder sind über gemeinsame Flächen verbunden (Abb.43b), die dreikernigen Baugruppen wiederum über gemeinsame Kanten zu den Ketten $^1_\infty[(CuI_{4/3})_3]^-$ verknüpft (56) .

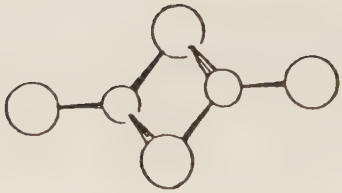


Abb.12 Anionenstruktur von $(Pr_4N)_2Cu_2I_4$ .Formelmäßige Strukturbeschreibung des Anions: $[CuI\ I_{2/2}]_2^{2-}$.

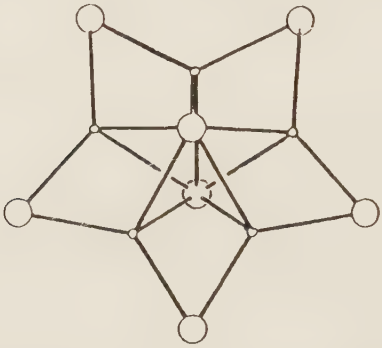


Abb.13 Anionenstruktur von $(Pr_4N)_2Cu_5I_7$ .Formelmäßige Strukturbeschreibung des Anions: $[CuI_{2/5}\ I_{2/2}]_5^{2-}$.

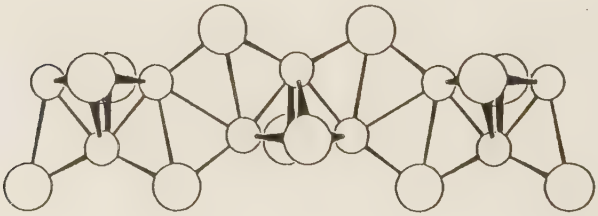


Abb.14 Anionenstruktur von $(Pr_4N)Cu_3I_4$ .Formelmäßige Strukturbeschreibung des Anions: $^1_\infty[(CuI_{4/3})_3]^-$.

2.1.4.4. Spektroskopische Daten

Die IR- und Ramanspektren von $(Pr_4N)_2Cu_2I_4$, $[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$, $(Pr_4N)_2Cu_5I_7$ und $(Pr_4N)Cu_3I_4$ sind in Abb. 15, 16, 17 und 18 dargestellt. Die Wellenzahlangaben (cm^{-1}) sind in Tab.9 zusammengestellt.

$(Pr_4N)_2Cu_2I_4$			$(Pr_4N)Cu_3I_4$		$(Pr_4N)_2Cu_5I_7$		$[(Pr_4N)Cu_2I_3]$ CCl_4	
IR 77 K	IR 298 K	R 298	IR 298 K	R 298 K	IR 298 K	R 298 K	IR 298 K	R 298 K
		20 s						
		25 s		23 s				
						27 sw		
				35 m				35 sw
		42 m		40 (Läser)				46 } s
				50 su				51 }
				56 s				
						62 s		62 su
68 s	68 s							
				75 m				79 su
	84 su							
87 m								
								99 m
								106 m
		121 m		121 s	120 su			
						127 m		
			129					129 s
		137 su	136 } s					
138 sw					140 m			
			155					157 sw
158 } s	156 } s						174 s	173 sw
170 }	169 }							
					180 s			
200 sw		201 sw						
						213 sw		

Tab. 9

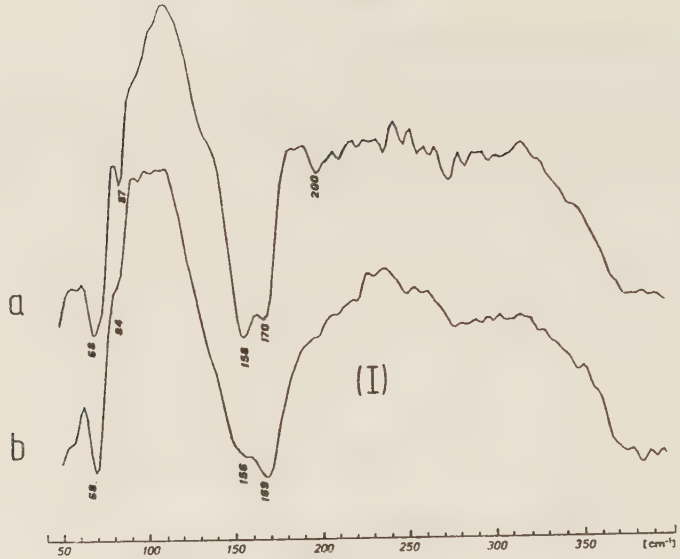


Abb. 15

I) *IR- (bei a) 77 K und
b) 298 K) und
II) Ramanspektren (40 mW,
5145 Å) von
$(Pr_4N)_2Cu_2I_4$

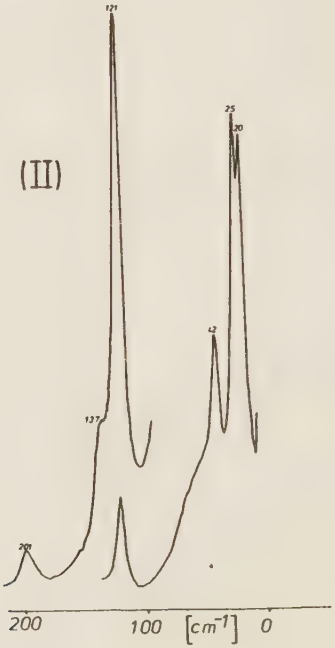


Abb. 16

I) IR- und II) Ramanspektren (70 mW , 6471 Å) von $[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$.

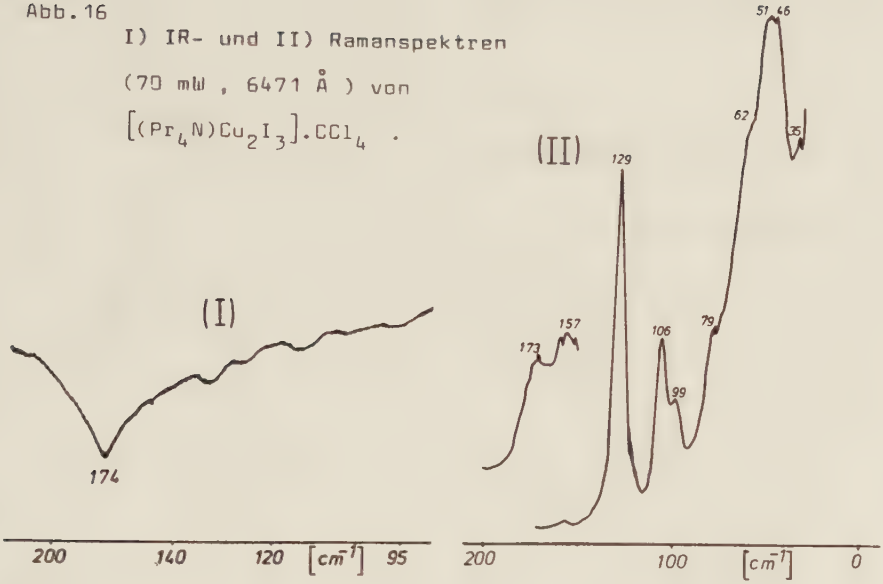
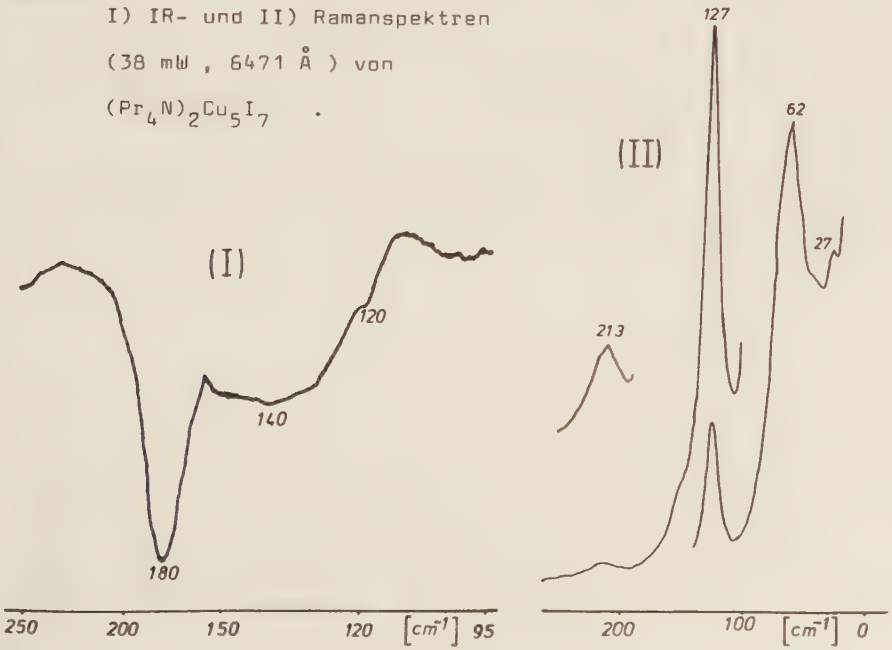


Abb. 17

I) IR- und II) Ramanspektren (38 mW , 6471 Å) von $(Pr_4N)_2Cu_5I_7$.



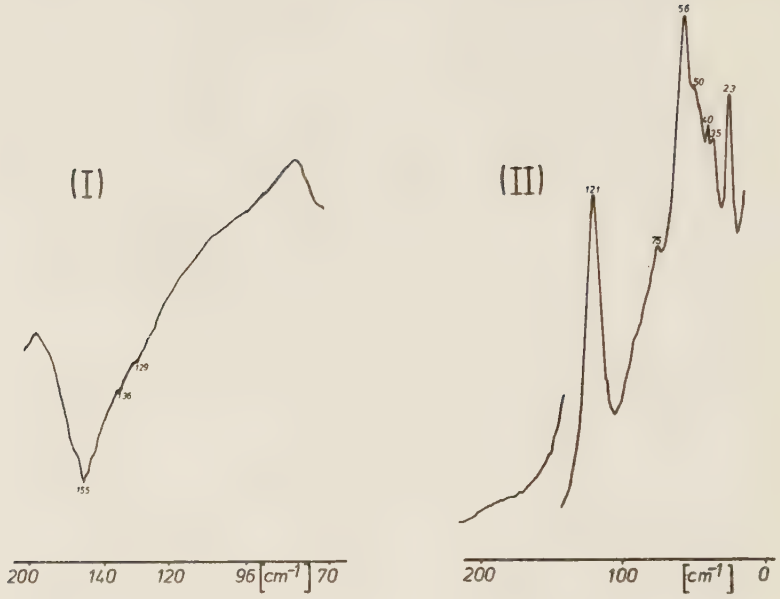


Abb.18 I) IR- und II) Ramanspektren (50 mW , 4880 Å)von $(Pr_4N)Cu_3I_4$.

2.1.5. Verbindungen mit Dipyridiniomethan, $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)^{2+}$, als Kation

2.1.5.1. Darstellung der Verbindungen:

Bis(dipyridiniomethan)hexajododicuprat(I), $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$, und Tetrakis(dipyridiniomethan)heptacosanjodononadecacuprat(I), $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$

a) 1,49 g (0,005 Mol) des Dijodids $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)I_2$, 0,643 g (0,0025 Mol) Jod und 1,27 g (0,02 Mol) Kupferpulver werden in 100 ml Aceton bis zu einer orangen Färbung gekocht und heiß filtriert. Aus dem Filtrat fällt beim Abkühlen nichts aus und es enthält kein Kupfer. Der Reaktionsrückstand wird in DMF gerührt und filtriert, Der ungelöste Teil enthält nur Kupferjodid und überschüssiges Kupfer. In der DMF-Lösung werden bei langsamem Zutropfen von Toluol (1 Tropfen/3 Min.) orange und rote Kristalle gebildet. Mit Hilfe der Schwebemethode (s. 2.) (Dijodmethan/CCl_4) können die orangen Kristalle vom Rest abgetrennt werden. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)CuI_3$, Schmp. 236-239° C .

Analysen: ber.: C= 21,43% , H= 1,96% , N= 4,54%
gem.: C= 20,90% , H= 2,00% , N= 4,50% .

Der Rest, dessen Dichte größer als 3,3 g/cm^3 ist, erweist sich unter dem Mikroskop als eine Kristallmischung aus dunkelroten, oktaedrischen (A), roten, blattförmigen (B) und orangen, nadelförmigen (C) Kristallen. Sie haben alle eine Dichte von angenähert 3,8 g/cm^3 .

b) Ein zweiter Ansatz wurde bei einer höheren Jodkonzentration in DMF versucht.
7 g (0,016 Mol) $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)I_2$, 13 g (0,051 Mol) Jod und 24 g (0,37 Mol) Kupferpulver wurden in 100 ml DMF ca. 1/2 Stunde gerührt, filtriert und mit 300 ml Toluol überschichtet. Die am Boden des Kolbens gebildete, dicke, flüssige Phase kristallisiert nach ca. zwei Tagen. Neben einer geringen Menge Kupferjodid werden nur Kristalle der Sorte (A) gebildet. Die Analyse

stimmt sehr gut für die Zusammensetzung $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$.
Schmp. 236-239° C .
Analysen: ber.: C=9,93%, H=0,91%, N=2,11%, Cu=22,68%, I=64,37%
gem.: C=9,95%, H=0,95%, N=2,11%, Cu=22,80%, I=64,53% .

Kristalldaten

	$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$	$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$
Gitterkonstanten [Å]	a= 11,370(4) b= 11,695(4) c= 13,326(5) β= 115,87(6)°	a= 22,850(6) b= 15,750(4) c= 27,140(6)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	Cmca
V [Å^3]	1594,41	9767,34
Z	2	4
$d_{exp.}$ [g/cm^3]	2,57	3,8
$d_{röh.}$ [g/cm^3]	2,568	3,71
R-Wert [%]	2,8	7,4

Tab.10

2.1.5.2. DTA- und DTG-Messungen an $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$

Die Verbindung wurde zwischen -146 und 260° C untersucht. Unterhalb des Schmelzpunktes (236-239° C) wurde keine Phasenumwandlung beobachtet. Die Verbindung bleibt in dem Meßbereich unzersetzt.

2.1.5.3. Anionenstrukturen

$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)CuI_3$

In dieser Verbindung liegt ein zweikerniges Anion $Cu_2I_6^{4-}$ aus zwei über Kanten verknüpften CuI_4-Tetraedern vor (B_2H_6-Typ) (Abb.19).Die Strukturformel der Verbindung ist demnach $(Py\text{-}CH_3\text{-}Py)_2Cu_2I_6$.

$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$

Das Anion $Cu_{19}I_{27}^{8-}$ besitzt eine komplizierte Struktur (Abb.20), die später beschrieben wird (s. 3.2.1.) .

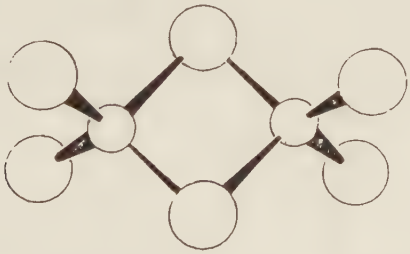


Abb.19 Anionenstruktur von $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$. Formelmäßige Strukturbeschreibung des Anions: $[Cu\ I_{2/1}\ I_{2/2}]_2^{4-}$.

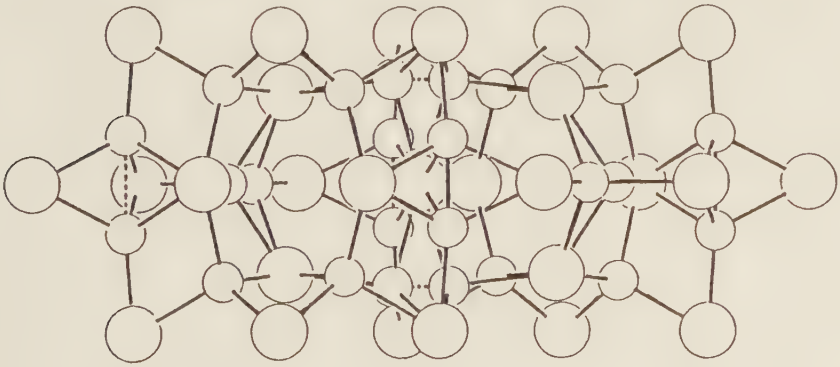


Abb.20 Anionenstruktur von $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$.

2.1.5.4. Spektroskopische Daten

Die IR- und Ramanspektren von $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$ und $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$ sind in Abb. 21 und 22 dargestellt.Die Wellenzahlangaben (cm^{-1}) im fernen IR liegen in Tab.11 vor.

$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$			$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$	
IR 77 K	IR 298 K	R 298 K	IR 298 K	R 298 K
		46 s		45 s
		53 s		54 s
	60 m	60 m		
68 75 } s 81	70 78 } s	74 m		75 sw
105 s	100 s	105 su		
		113 s		114 s
117 122 } s				
	126 m			
131 m				132 su
				153 su
				185 sw
190(Ka)	190(Ka)	190(Ka)		201(Ka?)
				245 sw

Tab.11

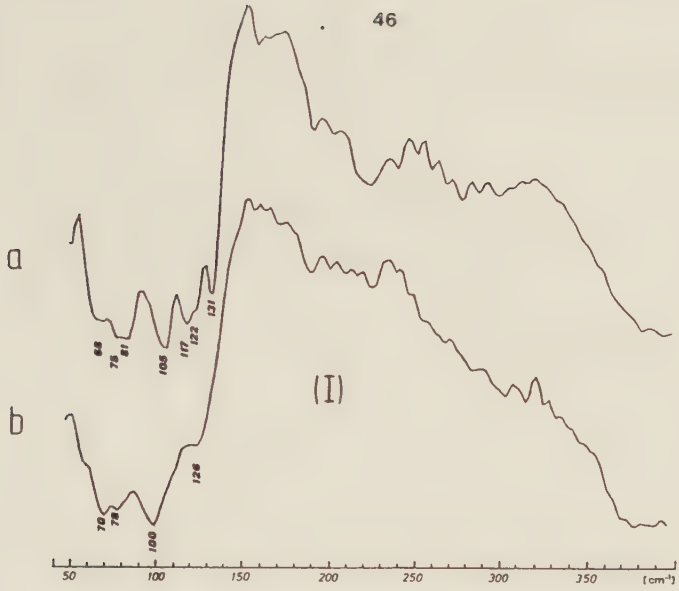
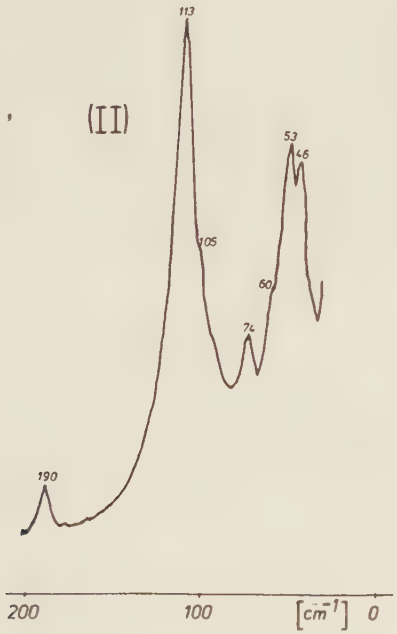
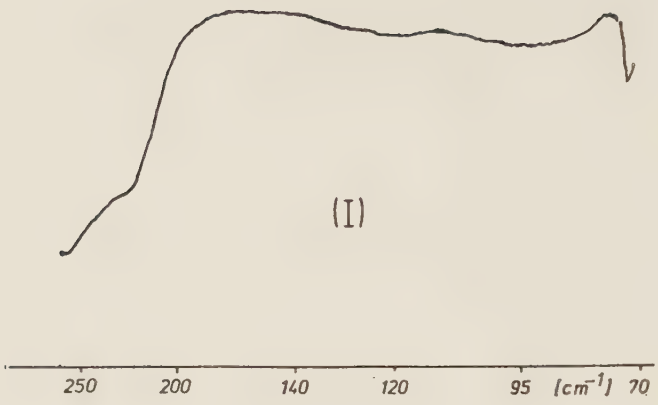


Abb.21

I) * IR- (bei a) 77 K und
b) 298 K) und
II) Ramanspektren (30 mW ,
6471 Å) von
$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$.





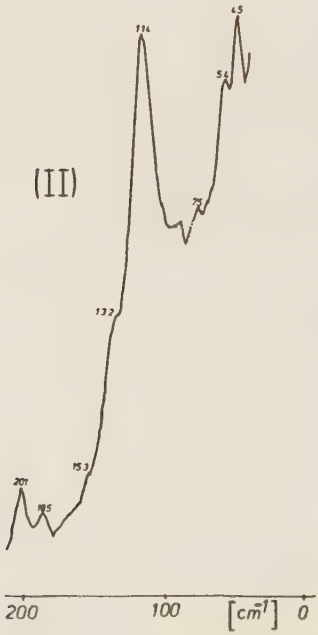


Abb.22

I) IR- und

II) Ramanspektren (40 mW, 6471 Å) von $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$.

2.1.6. Verbindungen mit Methyltriphenylphosphonium, $(Ph_3PCH_3)^+$, als Kation

2.1.6.1. Darstellung der Verbindungen:

Methyltriphenylphosphoniumtetrajodotricuprat(I) , $(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$, und

Bis(methyltriphenylphosphonium)hexajodotetracuprat(I), $(Ph_3PCH_3)_2Cu_4I_6$.

2,02 g (1/200 Mol) Methyltriphenylphosphoniumjodid, 1,27 g (1/200 Mol) Jod und 1,27 g (0,02 Mol) Kupferpulver wurden in 50 ml Aceton bis zu einer schwachen Gelbfärbung erhitzt und heiß filtriert.Nach dem Abkühlen fallen weiße,nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung $(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$,Schmp. 155°C , aus .

Analysen: ber.: C= 23,39% , H= 1,86% , Cu= 19,54%
C= 23,42% , H= 1,95% , Cu= 19,10% .

Durch Zugabe von Chloroform zu dem Filtrat fällt erst $(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$ aus,später erwärmt sich die Lösung und es fallen gelbe Kristalle der Zusammensetzung $(Ph_3PCH_3)Cu_2I_3$,Schmp. 130°C,aus.

Analysen: ber.: C= 29,07% , H= 2,31% , Cu= 16,18%
gem.: C= 28,53% , H= 2,29% , Cu= 15,94% .

Die beiden Verbindungen sind schon früher von G.A.Bowmaker et. al. durch die Umsetzung von $(Ph_3PCH_3)I$ mit CuI in Nitromethan dargestellt worden (61).

2.1.6.2. DTA- und DTG-Messungen an $(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$

Die Verbindung wurde zwischen -140 und 350°C untersucht.Unterhalb des Schmelzpunktes (155°C) wurde keine Phasenumwandlung beobachtet . Die Schmelze bleibt bis 350°C unzersetzt .

Kristalldaten

	$(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$	$(Ph_3PCH_3)Cu_2I_3$ (37)
Gitterkonstanten [Å]	a= 12,601(2) b= 25,187(3) c= 8,014(2) β= 107,32(8)°	a=b=c= 15,602(2) α=β=γ= 53,133(2)°
Kristallsystem	monoklin	rhomboedrisch
V [Å^3]	2428,16	2253,7
Raumgruppe	$P2_1/4$	$R\bar{3}c$
Z	4	2
$d_{rön.}$ [g/cm^3]	2,67	2,33
R-Wert [%]	4,2	3,8

Tab.12

2.1.6.3. Anionenstrukturen

$(Ph_3PCH_3)Cu_2I_3$

In dieser Verbindung liegt ein Anion $(Cu_4I_6)^{2-}$ mit dreifach koordinierten Kupferatomen vor (37).Die Struktur des Anions $(Cu_4I_6)^{2-}$ ist vom Typ des P_4O_6 (Abb.20) .

$(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$

In dieser Verbindung liegt eine Tetraederdreifachkette vor (56) (Abb.19).Die CuI_4-Tetraeder sind über drei bzw. vier gemeinsame Kanten miteinander verknüpft.Die Untereinheiten e und f aus Abb.43 sind in dem Anion $^1_\infty[Cu_3I_4]^-$ zu erkennen.Die erste (drei über gemeisame Kanten verknüpfte CuI_4-Tetraeder) besitzt eine unbesetzte Jodtetraederlücke. Das zweite Bauelement (siehe auch $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$) besitzt eine pyramidale Lücke.

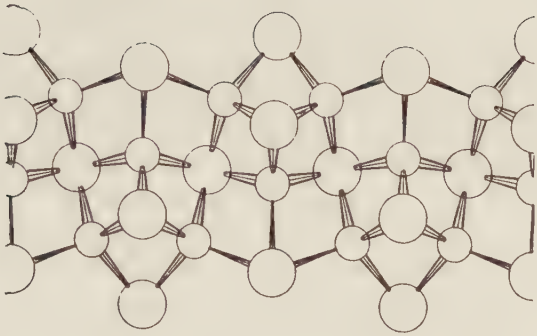


Abb.23 Anionenstruktur von $(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$. Formelmäßige Strukturbeschreibung des Anions :

$$^1_{\infty}[(CuI_{2/3}\ I_{2/4})(CuI_{2/3}\ I_{1/4}\ I_{1/2})_2]^-\ .$$

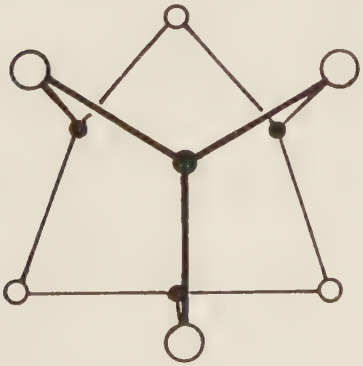


Abb.24 Anionenstruktur von $(Ph_3PCH_3)_2Cu_4I_6$ (37). Formelmäßige Strukturbeschreibung des Anions : $[(CuI_{3/2})_4]^{2-}$.

2.1.6.4. Leitfähigkeitsversuche an $(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$

Zur Messung wurde die von G.Kossmehl und G.Manecke beschriebene Meßanordnung verwendet (59) . Die spezifische elektrische Leitfähigkeit (σ) wurde im Temperaturbereich 40-100°C an einem Pulverpressling gemessen (d= 0,095 cm , q= 0,4525 cm^2, p= 1500 kp/cm^2) . Durch das Auftragen von $lg\sigma$ gegen $1/T$ K^{-1} und Extrapolieren auf Zimmertemperatur wurde $\sigma_{298}=2,5.10^{-10}$ $1/\Omega cm$ ermittelt (Abb.25). Zur Berechnung der Aktivierungsenergie E_A wurde die Gleichung $\sigma_T=\sigma_\circ.e^{-E/2kT}$ verwendet. Mit $\sigma_\circ$= 2,2.10 $1/\Omega cm$ wurde $E_A=1,30$ eV berechnet . Die Leitfähigkeitskurve hat ihr Maximum bei 60°C bei $\sigma=3,1.10^{-9}$ $1/\Omega cm$.

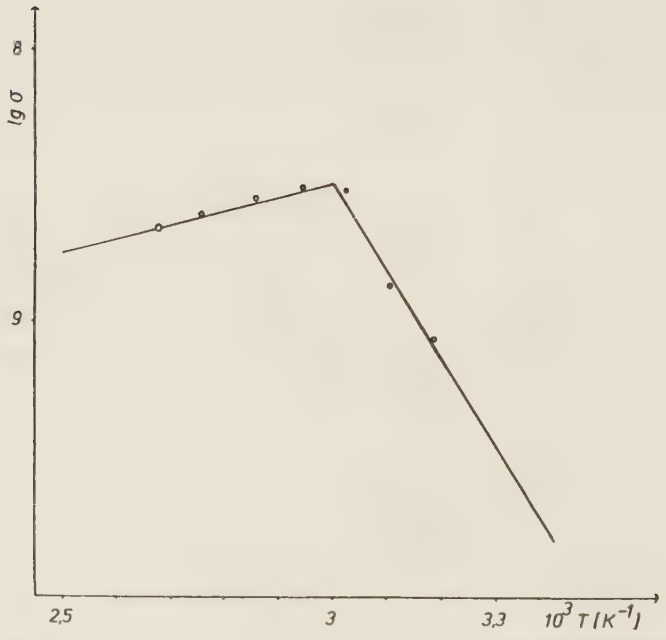


Abb.25 Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$.

2.1.6.5. Spektroskopische Daten

Die IR- und Ramanspektren von $(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$ und $(Ph_3PCH_3)_2Cu_4I_6$ im fernen IR sind in Abb.26 und 27 dargestellt, die Wellenzahlangaben (cm^{-1}) sind in Tab.13 zusammengestellt.

$(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$		$(Ph_3PCH_3)_2Cu_4I_6$	
R	IR	R	IR
14 sw			
21 m			
36 s			
40 s			
		45 s	
54 m		55 s	
67, 71 } m			
	74 m		
	79 m		77 m
		83 m	87 sw
	95 sw		98 sw
105 m			
	115 sw	111 m	
119 } m	120 m		120 sw
133 }	125 sw	127 s	
	132 sw		131 su
	140 m		
	161 sw		165 s
		167, 171 } sw	
173(Ka?)			
185(Ka?)			
206 (Ka)		204(Ka)	205(Ka)

Tab.13

Abb.26 I) IR- und II) Ramanspektren
(35 mW , 5145 Å) von
$(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$.

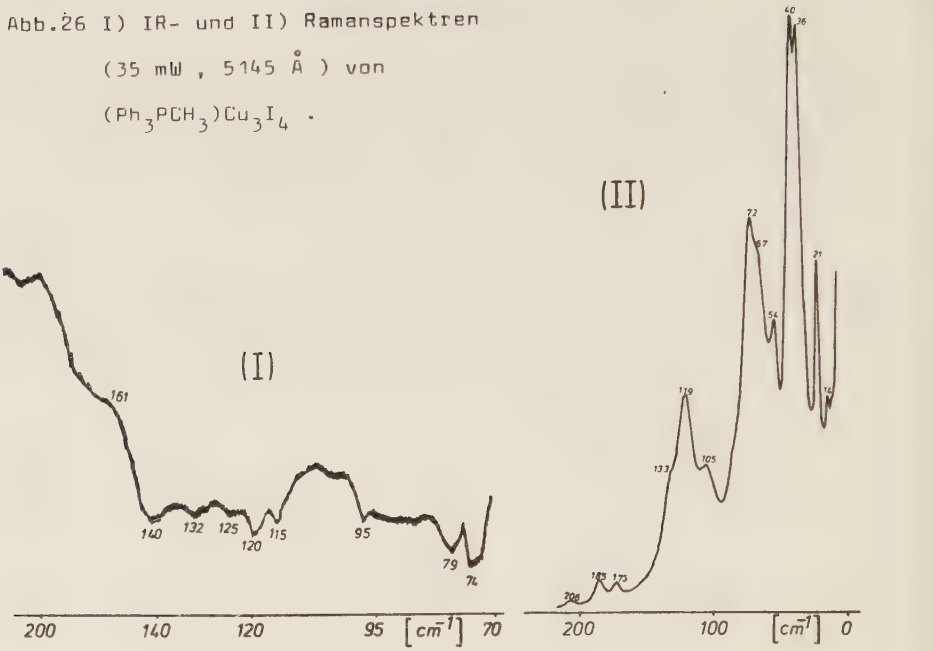
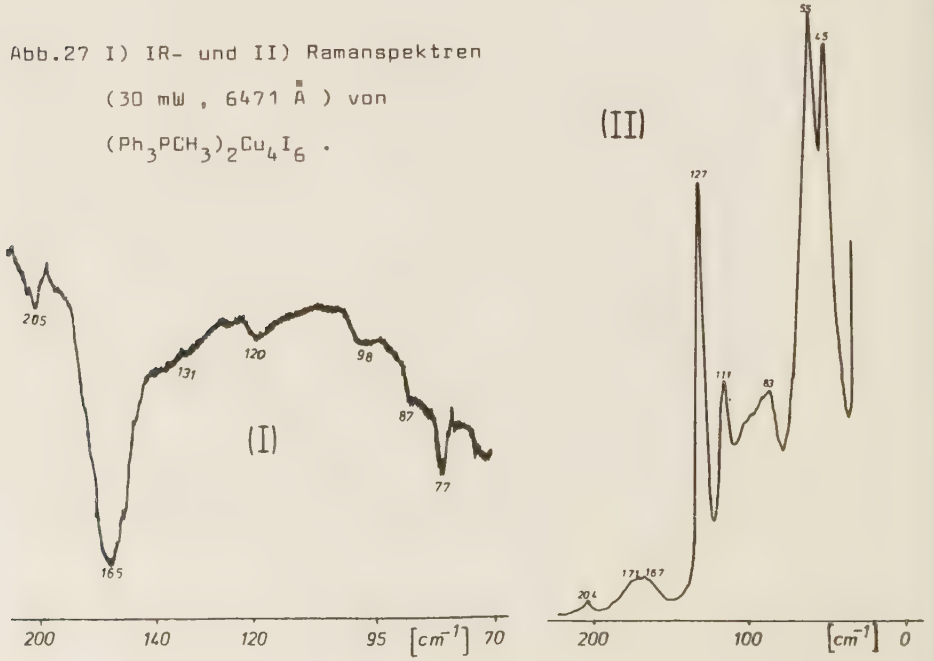


Abb.27 I) IR- und II) Ramanspektren
(30 mW , 6471 Å) von
$(Ph_3PCH_3)_2Cu_4I_6$.



2.1.7. Verbindungen mit Dibenzo-18-krone-6-äther-cäsium , $(Kron\text{-}Cs)^+$, als Kation

2.1.7.1. Darstellung von Dibenzo-18-krone-6-äther-cäsiumdijodocuprat(I) , $(Kron\text{-}Cs)CuI_2$

0,5 g (0,0014 Mol) des Kronenäthers und 0,32 g (0,0012 Mol) Cäsiumjodid werden in 50 ml Aceton ca. 30 Min. gekocht, dann 0,31 g (0,0048 Mol) Kupfer und 0,31 g (0,0024 Mol) Jod zugegeben .Die Mischung wird bis zu einer dunkelgelb-orange Färbung weiter erhitzt (ca. 40 Min.) und heiß filtriert.Aus der Lösung fallen in der Kälte weiße, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung $(Kron\text{-}Cs)CuI_2$ aus, Schmp. 188-189°C .

Analysen: ber.: C= 29,6% , H= 2,98%
gem.: C= 29,6% , H= 3,10% .

Aus dem Filtrat wurden durch Zugabe von CCl_4 weiße, nadelförmige Kristalle - $(Kron\text{-}Cs)CuI_2$ - und gelbe, blattförmige Kristalle ausgefällt. Die gelben Kristalle sind in Chloroform löslich und können anschließend durch Zugabe von CCl_4 oder Äther aus Chloroform ausgefällt werden.Es konnte kein Kupfer in dem gelben Niederschlag nachgewiesen werden.Die Analyse spricht für das Dibenzo-18-krone-6-äther-cäsiumjodid , Schmp. 178°C .

Analysen: ber.: C= 38,73% , H= 3,9%
gem.: C= 37,6% , H= 3,7% .

Gitterkonst. [Å]	V [Å^3]	Kristallsystem	Raumgruppe	$d_{exp.}$	Z
a=36,63(2) b=29,60(2) c=13,21(1)	14322,9	orthorhombisch	Fdd2 oder Fddd	2,18 [g/cm^3]	mit 24 Formeleinheiten läßt sich die Dichte 2,25 [g/cm^3] berechnen.

2.1.7.2. DTA- und DTG-Messungen

(Kron-Cs)CuI_2 wurde zwischen -120 und 220° C untersucht. Unterhalb des Schmelzpunktes wurde keine Phasenumwandlung beobachtet. Die aufgenommene Energie bei 195° C (Schmelzen) wird durch das Abkühlen der Probe von 220 auf 40° C in zwei Schritten bei 130 und 170° C abgegeben.

2.1.7.3. Spektroskopische Daten

Die IR- und Ramanspektren von (Kron-Cs)CuI_2 sind in Abb.28 dargestellt. Die Wellenzahlangaben (cm^{-1}) von (Kron-Cs)I (als

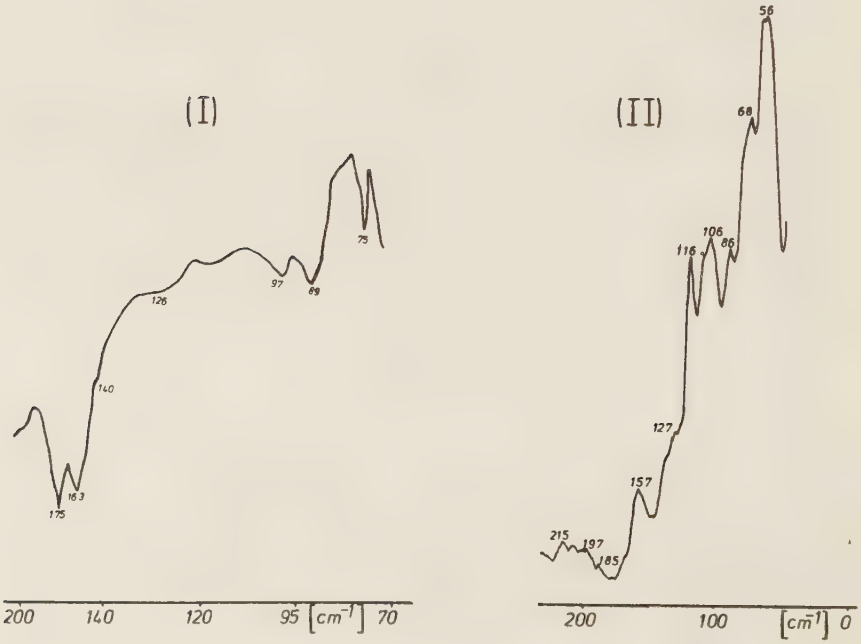


Abb.28
I) IR- und II) Ramanspektren (90 mW , 6471 Å) von (Kron-Cs)CuI_2

Feststoff und gelöst in Aceton) und (Kron-Cs)CuI_2 sind in Tab. 14 wiedergegeben.Die IR-Spektren des Kations in den beiden Verbindungen sind mit dem von C.J.Pedersen angegebenen Spektrum für den Komplex von Dibenzo-18-Krone-6-äther mit KCNS (60) identisch.

(Kron-Cs)I			(Kron-Cs)CuI_2	
Raman	Raman in Aceton	IR	IR	Raman
25 s				56 s
				68 s
		74 m	75 m	
			89 m	86 m
		100 sw	97 sw	
				106 m
115 s	113 sw			116 (Ka)
			126 su	127 sw
		146 m	140 (Ka)	
				157 m
			163 s	
			175 s	
		190 sw		187 sw
				197 (Ka)
				215 sw

Tab.14

2.1.8. Verbindungen mit Tetraphenylphosphonium , $(Ph_4P)^+$, als Kation

2.1.8.1. Darstellung der Verbindungen:

Bis(tetraphenylphosphonium)tetrajododicuprat(I)-A , $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A ,

Bis(tetraphenylphosphonium)tetrajododicuprat(I)-B , $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-B und

Tetraphenylphosphoniumtetrajodotricuprat(I) , $(Ph_4P)Cu_3I_4$

a) 1,16 g (1/400 Mol) Tetraphenylphosphoniumjodid , 1,27 g (1/200 Mol) Jod und 1,27 g Kupferpulver wurden in ca. 50 ml Aceton bis zur einer schwachen Gelbfärbung im N_2-Strom erhitzt und heiß filtriert . Aus der Lösung fallen nach dem Abkühlen weiße Kristalle der Zusammensetzung $(Ph_4P)Cu_3I_4$ aus, Schmp. 253-256°C .

Analysen: ber.: C= 27,78% , H= 1,94% , Cu= 18,34%
gem.: C= 27,67% , H= 1,85% , Cu= 18,05% .

Aus dem Filtrat wurden mit Petroläther weiße,blattförmige Kristalle der Zusammensetzung $(Ph_4P)CuI_2$-A , Schmp. 210°C, ausgefällt.

b) Mit einem veränderten Molverhältnis wurde diese Reaktion wiederholt.
2,33 g (1/200 Mol) $(Ph_4P)I$, 1,27 g (1/200 Mol) Jod und 1,27 g (0,02 Mol) Kupferpulver wurden,wie oben,in 50 ml Aceton gekocht,filtriert und im Kühlschrank gekühlt.Nach einem Tag bilden sich gut ausgebildete Kristalle,deren Analyse die Zusammensetzung $(Ph_4P)CuI_2$ ergibt. Die Beugungsdiagramme zeigen neben den Reflexen von $(Ph_4P)CuI_2$-A zusätzliche Reflexe. Es wurde angenommen,daß sich zwei Verbindungen mit derselben stöchiometrischen Zusammensetzung gebildet haben.Mit Hilfe der Schwebemethode (Dijodmethan/ CCl_4) wurde neben geringen Mengen $(Ph_4P)Cu_3I_4$, $(Ph_4P)CuI_2$-A und eine dritte Verbindung $(Ph_4P)CuI_2$-B , Schmp. 210°C , isoliert.

Analysen:

für $(Ph_4P)CuI_2$ ber.: C= 43,89% , H= 3,07% , Cu= 9,67%

für $(Ph_4P)CuI_2$-A gem.: C= 43,86% , H= 3,02% , Cu= 9,52%

für $(Ph_4P)CuI_2$-B gem.: C= 43,77% , H= 2,99% .

In den Reaktionsrückständen der beiden Umsetzungen a) und b) sind neben überschüssigem Kupfer noch CuI und $(Ph_4P)Cu_3I_4$ vorhanden.Das Auflösen von $(Ph_4P)Cu_3I_4$ in DMF oder DMSO ist möglich,die nochmalige Ausfällung dieser Verbindung ist nicht gelungen.Beim Auflösen färbt sich die Lösung ziemlich schnell grün und es fällt,wie schon bei anderen Umsetzungen beobachtet, ein grünes,amorphes Produkt aus .

c) Ein Teil der acetonischen Lösung,die noch $(Ph_4P)CuI_2$-A als Bodenkörper enthielt , wurde über mehrere Tage in einem Kolben bei Zimmertemperatur beobachtet.Nach einigen Tagen bilden sich braune Kristalle,die kein Kupfer enthalten.Die Analyse und Schwingungsspektren weisen auf die Bildung von Tetraphenylphosphoniumtrijodid, $(Ph_4P)I_3$, hin. Daneben entstehen gut ausgebildete weiß-gelbe Kristalle,deren Beugungsdiagramm mit $(Ph_4P)Cu_3I_4$ identisch ist. Diese Kristalle hatten die notwendige Größe für Einkristall-Leitfähigkeitsmessungen.

d) Die Reaktionsrückstände von Teil a) und b) wurden in eine 100 ml Soxhlet-Apparatur mit 150 ml Aceton so lange extrahiert (ca. 6 Std.) bis die Beugungsdiagramme kein $(Ph_4P)Cu_3I_4$ mehr in dem Extraktionsrückstand anzeigten.Nach einem Tag wurden die im Aceton ausgefallenen Kristalle mit Hilfe der Schwebemethode (Dijodmethan/CCl_4) abgetrennt.Neben geringen Mengen $(Ph_4P)CuI_2$-A und $(Ph_4P)Cu_3I_4$ wurde nur $(Ph_4P)CuI_2$-B identifiziert .

2.1.8.2. DTA- und DTG-Messungen

Die Messungen wurden an $(Ph_4P)CuI_2$-A zwischen -128 und 210°C ,
an $(Ph_4P)CuI_2$-B zwischen -120 und 210°C
und an $(Ph_4P)Cu_3I_4$ zwischen -140 und 100°C
durchgeführt. Die beiden ersten Verbindungen zeigen in dem angegebenen Temperaturbereich keine Massenverluste bzw. Phasenumwandlungen . $(Ph_4P)Cu_3I_4$ erfährt bei ca. -103°C eine reversible Phasenumwandlung (Abb.50) .

2.1.8.3. Anionenstrukturen

$(Ph_4P)CuI_2$-A und -B

In den beiden Verbindungen liegen wie bei $(Pr_4N)_2Cu_2I_4$ isolierte Anionen $Cu_2I_4^{2-}$ vor (Abb.12). Das Anion besitzt $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A die Eigensymmetrie C_i und in $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-B C_1 .

Kristalldaten

	$(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A	$(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-B	$(Ph_4P)Cu_3I_4$
Gitterkonstanten [Å]	a=14,693(3) b= 7,819(2) c=22,812(5) β=116,76(5)°	a=11,90(6) b=17,87(5) c=22,55(5) β=102,75(5)°	a=11,573(3) b=21,122(6) c=23,33(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
V [Å^3]	2340,06	4677,1	5702,90
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	Ccca
Z	2	4	8
$d_{exp.}$ [g/cm^3]	1,87	1,86	2,42
$d_{rön.}$ [g/cm^3]	1,86	1,86	2,42
R-Wert [%]	3,5	8,6	11,5

Tab.15

$(Ph_4P)Cu_3I_4$-

Das Anion in dieser Verbindung besitzt eine Kettenstruktur (Abb.29). Die CuI_4-Tetraeder sind über zwei gemeinsame Flächen zu schraubenförmigen Ketten $^1_\infty[Cu_3I_4]^-$ verknüpft (Abb.43c).

2.1.8.4. Spektroskopische Daten

Die IR- und Ramanspektren von $(Ph_4P)Cu_3I_4$, $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A und $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-B im fernen IR sind in Abb.30 , 31 und 32 dargestellt .Die Wellenzahlangaben (cm^{-1}) sind in Tab.16 zusammengestellt.

$(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A			$(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-B			$(Ph_4P)Cu_3I_4$	
R 298 K	IR 298 K	IR 77 K	R 298 K	IR 298 K	IR 77 K	R 298 K	IR 298 K
32 su							
37 s							
44 sw			44 s			42 s	
51 s							
63 s			64 m				
71 sw	70 s	70 s	70 m	70 s	72 s	70 s	73 s
							79 m
83 s	85		86 m	88 su	90 sw	90 s	87 sw
92 s	95 sw	97 m					
	103						
105 m			106 m	105 sw	105 su		100 sw
						111 m	
122 m			123 m		125 su		120 sw
129 su						126 su	133 sw
	137 m	146 m		140 su	140 su		140 m
	150 sw	156 su		150 m	153 s		150
	177 s	176 s		178 s	180 s		178 m
	190 su	190 sw			192 sw		
198(Ka)			197(Ka)	198(Ka)	198(Ka)		
204 sw	200 sw	203 m			208 sw	200(Ka)	
			211 sw				

Tab.16

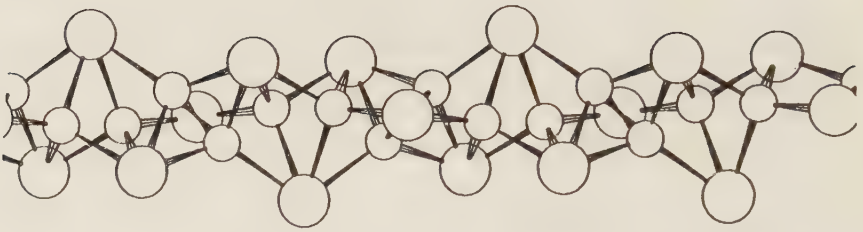


Abb.29 Anionenstruktur von $(Ph_4P)Cu_3I_4$. Formelmäßige Strukturbeschreibung des Anions: $^1_\infty[(CuI_{4/3})(Cu_{2/2}\ I_{4/3})_2]^-$.

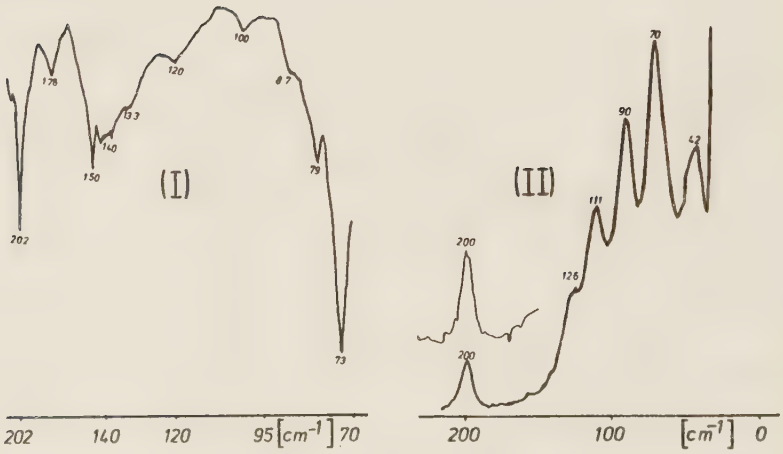
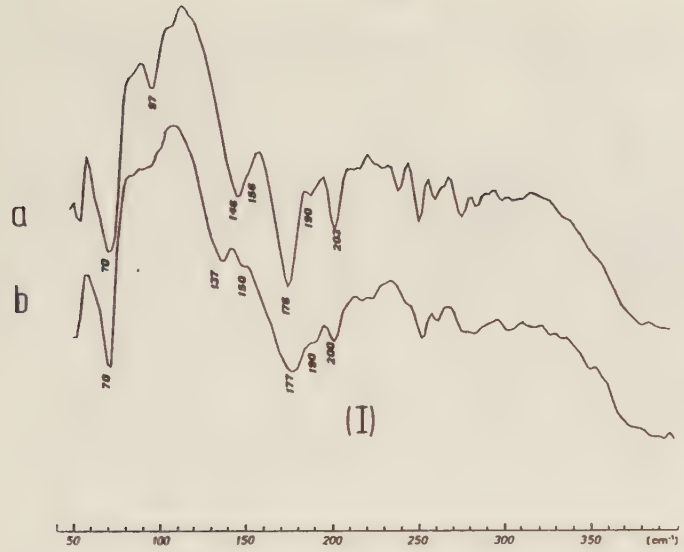


Abb.30 I) IR- und II) Ramanspektren (70 mW , 6471 Å) von $(Ph_4P)Cu_3I_4$.



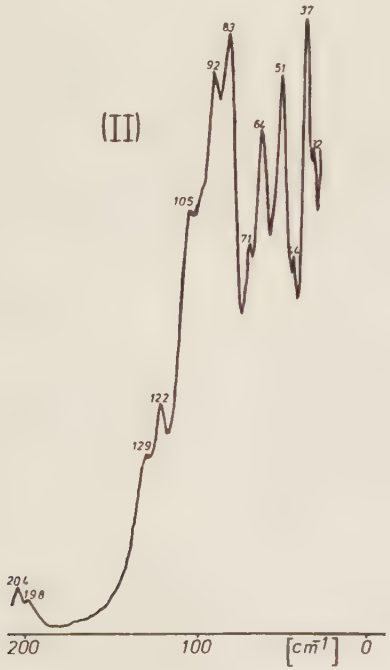


Abb.31

I) * IR- (bei a) 77 und b) 298 K) und

II) Ramanspektren (20 mW , 6471 Å) von $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A .

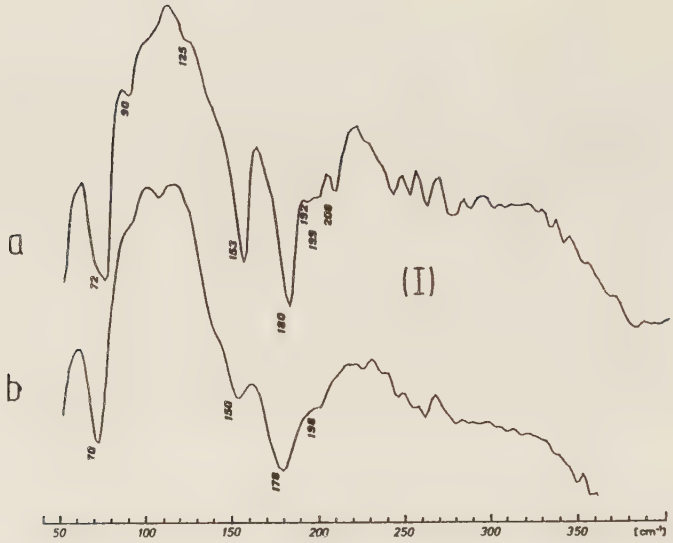
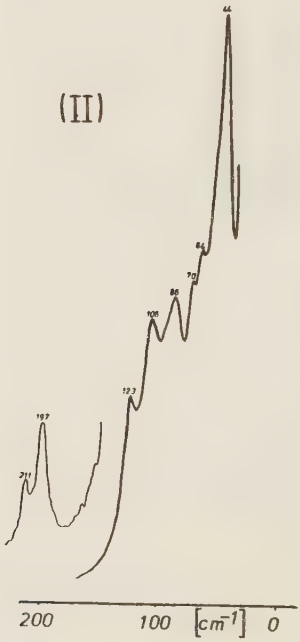


Abb.32

I) * IR- (bei a) 77 und b) 298 K) und

II) Ramanspektren (20 mW , 4880 Å) von $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-B .



2.1.8.5. Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen von $(Ph_4P)Cu_3I_4$*

Zur Messung wurde die in Abb.33 dargestellte Meßzelle verwendet. Die Kupferelektroden wurden mit Hydrokollack mit den Kristallen leitend verbunden.Die Stromstärke wurde bei Zimmertemperatur und Gleichspannungen von 0 bis 1 Volt in Richtung unterschiedlicher Kristallachsen ermittelt.Die Kristalle besitzen unterschiedliche Leitfähigkeit in Richtung der Anionenkette ($1,5.10^{-7}$ 1/Ωcm) bzw. senkrecht dazu ($8,3.10^{-10}$ 1/Ωcm).

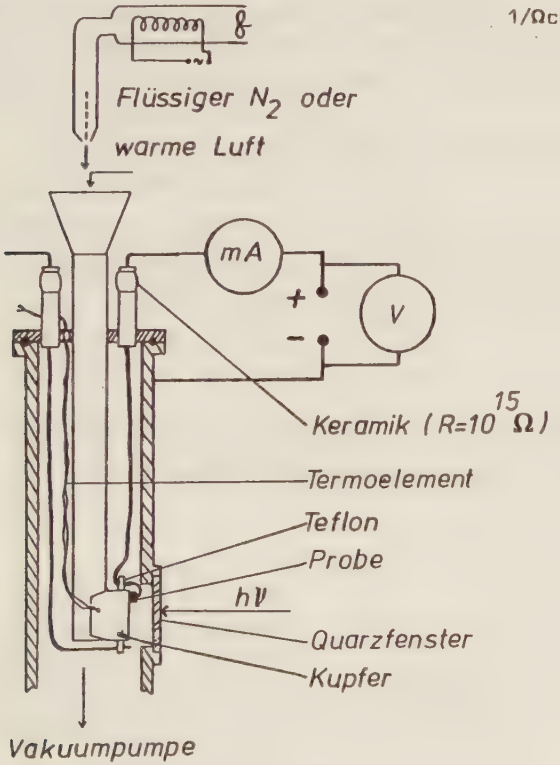
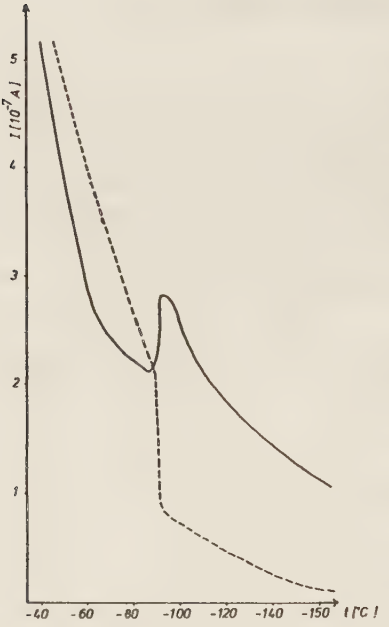


Abb.33
Meßzelle für Leitfähigkeitsmessung von Einkristallen (Dr.D.Zobel)

* Diese Messungen wurden von Dr.D.Zobel von Institut für Kristallographie der FU-Berlin durchgeführt.



Zur Bestimmung der Kristallachsen wurden im Anschluß an die Leitfähigkeitsmessungen Drehkristallaufnahmen angefertigt. In Richtung der Anionenketten wurde eine sprunghafte Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bei ca. -100° C beobachtet (Abb.34). In diesem Temperaturbereich tritt nach DTA-Messungen eine Phasenumwandlung ein (s. 2.1.7.2.) . Die Bestrahlung der Kristalle mit einer 100 W Lampe führt bei der Messung in Richtung der Anionenkette zu einer Zunahme der Stromstärke um ca. 10% . Der Maximalwert des Stromes wird durch Abkühlen der Probe schneller erreicht (Abb.35).

Abb.34

Temperaturabhängigkeit des Stromflusses an einen Einkristall von $(Ph_4P)Cu_3I_4$ in Richtung der Anionenkette

---- Abkühlkurve

—— Aufheizkurve

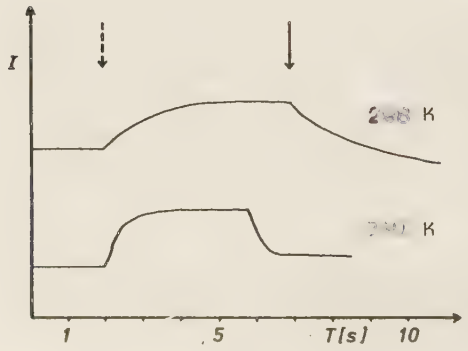


Abb.35

Veränderung des Stromflusses bei Bestrahlung eines Einkristalls von $(Ph_4P)Cu_3I_4$ bei 240 und 298 K .

---→ Einschalten der Strahlenquelle

——→ Ausschalten der Strahlenquelle

2.1.9. Verbindungen mit Tetra-n-butylammonium , $(Bu_4N)^+$, als Kation

Die Darstellung von Jodocupraten(I) mit Tetra-n-butylammonium als Kation ist schon von Bowmaker et. al. (61) versucht worden. Sie beschreiben polymere Verbindungen unbekannter und veränderlicher Zusammensetzung. Definierbare Phasen konnten sie nicht angeben.

2.1.9.1. Darstellung der Verbindungen: Tetra-n-butylammoniumtrijododicuprat(I), $(Bu_4N)Cu_2I_3$, Tris(tetra-n-butylammonium)heptajodotetracuprat(I) , $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$ und Bis(tetra-n-butylammonium)tetrajododicuprat(I) , $(Bu_4N)_2Cu_2I_4$

a) 23,27 g (0,063 Mol) Tetra-n-butylammoniumjodid , 10,1 g (0,16 Mol) Kupferpulver und 16 g (0,063 Mol) Jod wurden in 300 ml Aceton so lange gekocht (ca. 1 Stunde) bis die Farbe der Lösung (hellbraun-rot) sich nicht mehr änderte . Nach dem Abkühlen der Lösung wurde abfiltriert.Durch langsames Zutropfen von ca. 500 ml Äther wurden braungelbe,blättchenförmige Kristalle erhalten. Die Elementaranalyse spricht für eine Verbindung der Zusammensetzung $(Bu_4N)Cu_2I_3$.

Analysen: ber.: C= 25,6% , H= 4,83% , N= 1,86% , Cu= 16,93%
gem.: C= 26,6% , H= 5,22% , N= 1,79% , Cu= 16,16% ,

Schmp. 103-105°C .

Bei weiterer Zugabe von Äther fallen weiße,würfelförmige Kristalle aus,die nur in der Lösung stabil sind.Nach dem Abfiltrieren werden diese Kristalle nach kurzer Zeit grün-grau. Nach den Analysen handelt es sich um die Verbindung $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$.

Analysen: ber.: C= 30,83% , H= 5,82% , N= 2,25% , Cu= 13,59%
gem.: C= 30,5 % , H= 5,86% , N= 2,00% , Cu= 13,18%.

Eine schnelle Fällung aus Aceton mit Äther, CCl_4, Petroläther,

Benzol oder Toluol und aus DMF bzw. Chloroform mit Äther führt immer zu $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$.

b) Eine Mischung von $(Bu_4N)I$, Kupferpulver und Jod mit einem Molverhältnis $(Bu_4N)^+:I=1:2$ (Kupfer im Überschuß) wurde gut durchmischt und in einer abgeschmolzenen Glasampulle eine Woche bei 90° C getempert. Das Beugungsdiagramm zeigt neben den Reflexen des überschüssigen Kupfers noch zusätzliche Reflexe, die in der Lage, aber nicht in der Intensität, mit $(Bu_4N)Cu_2I_3$ bzw. $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$ identisch sind. Wegen der Verunreinigung mit Kupfer konnten von dieser Verbindung keine zuverlässigen Analysen erhalten werden. Unter dem Mikroskop konnten geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturaufklärung aussortiert werden. Nach der Röntgenstrukturaufklärung handelt es sich bei dieser Verbindung um $(Bu_4N)_2Cu_2I_4$.

2.1.9.2. Besondere Eigenschaften von $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$

Die Verbindung $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$ zeigt ein besonderes Verhalten, das unter den Punkten a-c beschrieben wird.

a) Von einer Probe von $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$ wurden im Laufe von einer Woche mehrere Röntgenbeugungsdiagramme angefertigt. Schon nach zwei Tagen treten neue, zusätzliche Reflexe auf, deren Intensität mit der Zeit zunimmt. Die Beugungsdiagramme der drei isolierten Verbindungen $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$, $(Bu_4N)_2Cu_2I_4$ und $(Bu_4N)Cu_2I_3$ sind in der Reflexlage sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich lediglich in ihren Intensitäten . Aus diesem Grund ist es noch nicht möglich festzustellen, ob nach einer Woche $(Bu_4N)_2Cu_2I_4$ oder $(Bu_4N)Cu_2I_3$ oder eine Mischung von allen drei Verbindungen vorliegt. Die zur Messung benutzte Probe von $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$ (weiß) wurde in Laufe der Woche schwach grün und anschließend braun-gelb . Diese Probe wurde anschließend einen Tag in Äther bzw. Petroläther aufbewahrt. Das Beugungsdiagramm, das anschließend angefertigt wurde, ist mit $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$ identisch.

b) Die Elementaranalysen einer Probe von $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$ zeigen nach mehreren Wochen eine Abnahme des Gehaltes an C,H und N (C= 23,02% , H= 4,41% , N= 1,68%) .

c) Um festzustellen,ob Lösungsmittelmoleküle in das Gitter von $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$ eingebaut werden,wurde eine frisch hergestellte Probe dieser Verbindung geschmolzen. Die locker gebundenen Lösungsmittelmoleküle sollten während des Schmelzvorganges flüchten. Die C,H,N-Gehalte haben sich aber nicht geändert. Das Beugungsdiagramm dieser Schmelze ist mit dem Pulverdiagramm der gestandenen Probe aus a) identisch.

Kristalldaten

	$(Bu_4N)_3Cu_4I_7$	$(Bu_4N)Cu_2I_3$	$(Bu_4N)_2Cu_2I_4$
Gitterkonstanten [Å]	a= 12,42(2)	a= 55,730(2) b= 12,609(4)	a= 12,041(2) b= 21,242(8) c= 9,149(4) β= 95,24(2)°
Kristallsystem	kubisch	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	P23	$P4_2/m\ nm$	$P2_1/n$
V [$Å^3$]	1915,8	8860	2330,3
Z	1	4	4
$d_{exp.}$ [g/cm^3]	1,70	1,92	
$d_{rön.}$ [g/cm^3]	1,94	1,95	1,77
R-Wert [%]	14,3		7.0

Tab.17

2.1.9.3. Anionenstrukturen

$(Bu_4N)_3Cu_4I_7$-
Die Röntgenstrukturaufklärung ergab für die Verbindung die Zusammensetzung $(Bu_4N)_3Cu_4I_8$ mit dem Anion $Cu_4I_8^{4-}$ (Abb.36).Diese stimmt aber mit den Elementaranalysen und Schwingungsspektren nicht überein (s. auch 5.2.2.) .

$(Bu_4N)_2Cu_2I_4$-
In dieser Verbindung liegt das isolierte zweikernige Anion $Cu_2I_4^{2-}$ vor (Abb.12) . Während der Zusammenstellung dieser Arbeit wurde das Ergebnis der Röntgenstrukturaufklärung von $(Bu_4N)_2Cu_2I_4$ durch M.Asplund, S.Jagner und M.Nilsson veröffentlicht (62) .

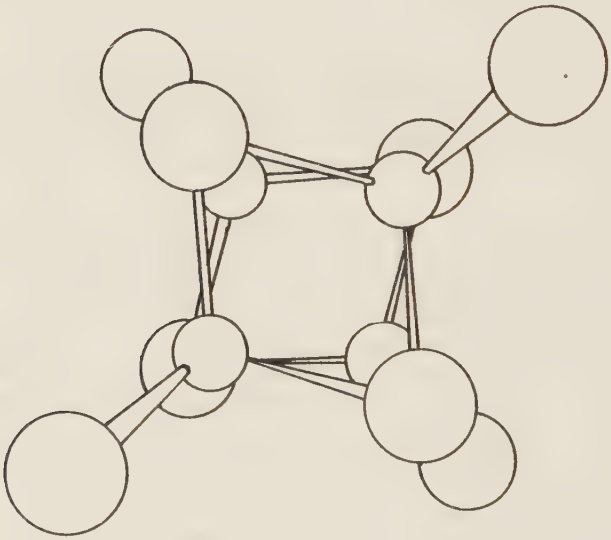


Abb.36 Anionenstruktur von $(Bu_4N)_4Cu_4I_8$. Formelmäßige Strukturbeschreibung des Anions: $[CuI\ I_{3/3}]_4^{4-}$.

2.1.9.4. Spektroskopische Daten

Die IR- und Ramanspektren von $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$, $(Bu_4N)_2Cu_2I_4$ und $(Bu_4N)Cu_2I_3$ im fernen IR sind in Abb.37,38 und 39 dargestellt. Die Wellenzahlangaben (cm^{-1}) sind in der Tab.18 zusammengestellt.

$(Bu_4N)_2Cu_2I_4$		$(Bu_4N)Cu_2I_3$		$(Bu_4N)_3Cu_4I_7$	
R	IR	R	IR	R	IR
40 (Läser)		48 s		40 (Läser)	
50 su				53 s	
61 s					
75 su					
86 m					
95 su					
			102 sw		
108 m					
		113			
		117 m			
119 s		123	120 s		
	128 sw				
			130 m	130 m	
135 m			140 s		
149 m					
	155 m	160 m			
					170 s
	173 s				
220 m	225 su				
		260(Ka)		223 sw	225 su

Tab.18

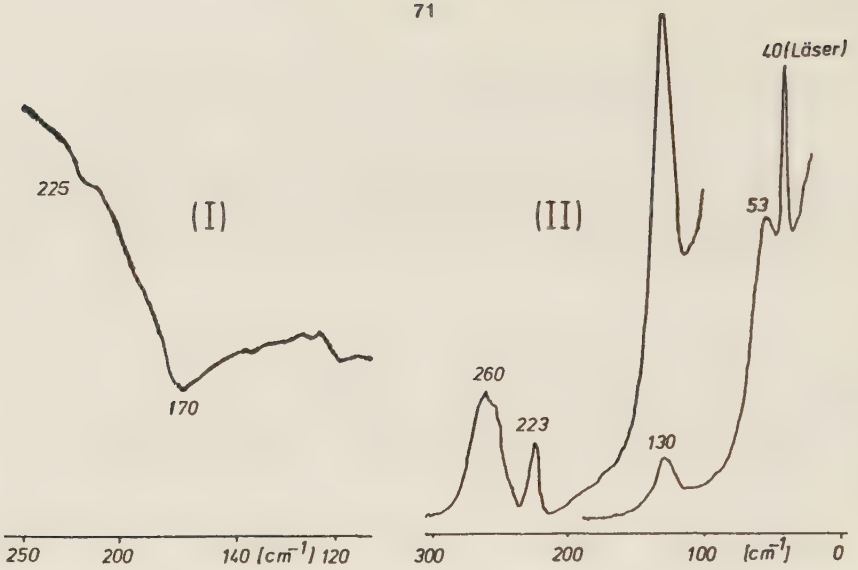


Abb.37 I)IR- und II)Ramanspektren (6 mW, 4880 Å) von $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$.

Abb.38 I)IR- und II)Ramanspektren (10 mW, 4880 Å) von $(Bu_4N)_2Cu_2I_4$.

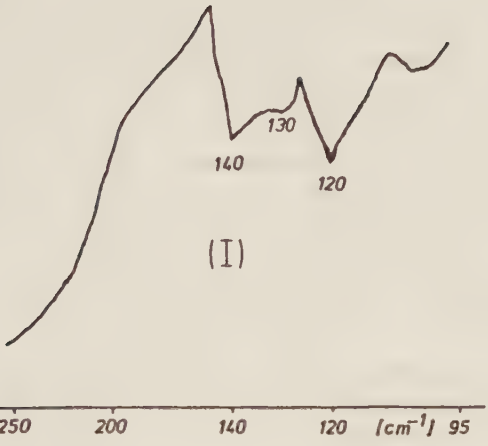
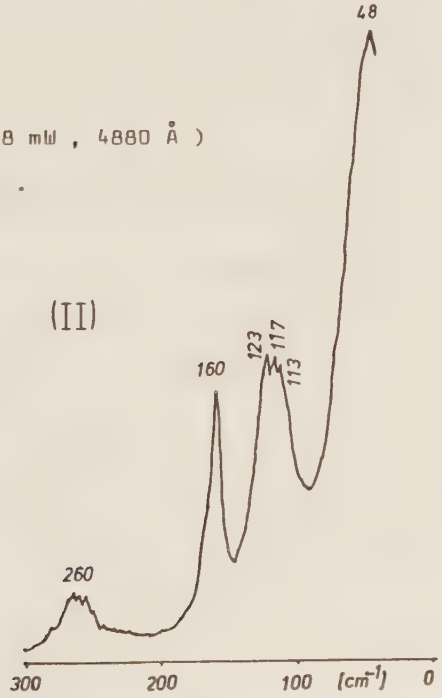


Abb.39

I) IR- und

II) Ramanspektren (8 mW , 4880 Å)

von $(Bu_4N)Cu_2I_3$.



3. Diskussion der Strukturen

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurden von einigen Autoren Zusammenhänge zwischen der Leitfähigkeit von Jodoargentaten(I) und der Größe und Verformbarkeit der eingesetzten Kationen beobachtet (2,7,41,42) . In dieser Arbeit wurde vor allem versucht, durch die Variation der Kationengröße die Einflüsse auf die Anionenstruktur zu studieren. Dabei wurden auch weniger verformbare Kationen eingesetzt. Es hat sich gezeigt, daß auch andere Faktoren, wie kurze intermolekulare Kation-Anion-Abstände, Symmetrie und Ladungsverteilung der Kationen und Charge-Transfer-Übergänge einen Einfluß auf die Anionenstruktur haben.
Die Strukturuntersuchungen von Jodocupraten(I) zeigen, daß Cu(I) bei den bisher bekannten Vertretern dieser Verbindungsklasse die Koordinationszahl drei bzw. vier bevorzugt. Eine Liste der untersuchten Verbindungen ist in Tab. 19a und b zusammengestellt. Im folgenden Abschnitt werden die Einflüsse der Kationen auf die Anionenstrukturen diskutiert. Es ist das Ziel, durch vertiefte Kenntnisse über den Zusammenhang Kationentyp/Jodocuprat(I)struktur die Voraussetzungen für gezielte Synthese zu schaffen.

3.1. Zusammenhang zwischen Kationen und Anionentyp

3.1.1. Kationengröße

Die Größe des Kations ist einer der Faktoren, die bestimmend für die Anionenstruktur ist . Mit der Zunahme des Kationenvolumens steigt die Tendenz zur Bildung isolierter Jodocuprat(I)anionen. Während mit Kationen, wie $[(CH_3)_2N\text{-}CH{=}N\text{-}CH{=}N(CH_3)_2]^+$ und $(Py\text{-}CH_3)^+$ ausschließlich Anionenketten mit unterschiedlichen Verhältnissen Cu:I (1:2 und 2:3) aus den organischen Lösungsmitteln isoliert werden, können beim Einsatz von voluminösen Kationen wie $(Pr_4N)^+$, $(Ph_3PCH_3)^+$, $(Ph_4P)^+$, $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)^{2+}$ und $(Bu_4N)^+$ auch isolierte Anionen wie $Cu_2I_4^{2-}$, $Cu_5I_7^{2-}$, CuI_3^{2-} (49) , $Cu_4I_6^{2-}$, $Cu_2I_6^{4-}$, $Cu_{19}I_{27}^{8-}$ und $Cu_4I_8^{4-}$ (?) dargestellt werden.

Cu:I	Verbindung	Bauelement der Anionenkette aus dem Abb.43	Struk-turtyp	Lit.
1:2	$(Py\text{-}CH_3)CuI_2$	d	SiS_2	55
	$(C_6H_{14}N_3)CuI_2$			55
2:3	a) $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$	e	$(CH_3)_4N$ -	56
	$CsCu_2I_3$		Ag_2I_3	36
	b) $(Et_4N)Cu_2I_3$	a	neu	57
	$(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$			57
3:4	a) $(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$	e bzw. f	neu	56
	b) $(Pr_4N)Cu_3I_4$	b	neu	56
	c) $(Ph_4P)Cu_3I_4$	c	neu	58

Tab.19a Jodocuprat(I)anionen mit einer Kettenstruktur .

Cu:I	Verbindung	Abbildung des Anions aus dem Abb.	Eigen-symme-trie des Anions	Struk-turtyp	Lit.
1:3	$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$	41b	C_i	B_2H_6	58
1:2	a) $(Pr_4N)_2Cu_2I_4$	42b	C_i	Be_2O_4	58
	$(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A		C_i		58
	$(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-B		C_1		58
	$(Bu_4N)_2Cu_2I_4$		C_i		62
	b) $(Bu_4N)_4Cu_4I_8$(?)	41c	T_d	Kuban	
2:3	$(Ph_3PCH_3)_2Cu_4I_6$	42C	C_{3v}	P_4O_6	37
19:27	$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$	41d	C_{2v}	neu	58
5:7	$(Pr_4N)_2Cu_5I_7$	41a	$\approx D_{5h}$	neu	58

Tab.19b Isolierte Jodocuprat(I)ionen.

Es wurde beobachtet, daß beim Einsatz der voluminösen Kationen bei einem Verhältnis Cu:I=1:2 und 2:3 keine Anioneneinfachketten wie mit $[(CH_3)_2N\text{-}CH\text{=}N\text{-}CH\text{=}N(CH_3)_2]^+$ und $(PY\text{-}CH_3)^+$ gebildet werden. Mit $(Ph_3PCH_3)^+$ konnte bisher keine Verbindung mit einem Verhältnis Cu:I=1:2 isoliert werden. Mit diesem Kation ist aber das kleinste bis jetzt bekannte Jodocuprat(I)ion CuI_3^{2-} im Festkörper dargestellt worden (49). Mit $(Bu_4N)^+$, $(Pr_4N)^+$ u. $(Ph_4P)^+$ werden bei einem Verhältnis Cu:I=1:2 nur isolierte Anionen $Cu_2I_4^{2-}$ gebildet. Bei einem Verhältnis Cu:I=3:4 dagegen nehmen die Jodocuprat(I)ionen mit den Kationen $(Ph_3PCH_3)^+$, $(Ph_4P)^+$ und $(Pr_4N)^+$ wieder eine Kettenstruktur an . An dieser Stelle treten zwei Fragen auf:

1) Warum werden in Gegenwart voluminöser Kationen bei einem Verhältnis Cu:I=3:4 Anionenketten gebildet, aber nicht bei einem Verhältnis Cu:I=2:3 wie bei den kleineren Kationen?
2) Wieso werden mit voluminösen Kationen keine Anioneneinfachketten des SiS_2-Typs mit einem Verhältnis Cu:I=1:2 gebildet, während die Bildung dieser Einfachketten mit kleineren Kationen wie $[(CH_3)_2N\text{-}CH\text{=}N\text{-}CH\text{=}N(CH_3)_2]^+$ und $(Py\text{-}CH_3)^+$ möglich ist?

zu 1) Diese Frage kann in Zusammenhang mit der Ladungsdichte der jeweiligen Ionen diskutiert werden. Die Kationen schirmen in diesen Verbindungen die Anionenketten gegeneinander ab . Eine Anionenkette der Zusammensetzung $^1_\infty[Cu_3I_4]^-$ besitzt eine geringere negative Ladungsdichte als eine Kette $^1_\infty[Cu_2I_3]^-$ oder $^1_\infty[CuI_2]^-$. Als Kation werden deswegen solche mit einer ebenfalls kleineren Ladungsdichte (schwächer polarisierend) bevorzugt . Das sind voluminöse Kationen . Umgekehrt bevorzugen Anionenketten mit einem kleineren Verhältnis Cu:I d.h. größerer negativer Ladungsdichte kleinere Kationen mit größerer positiver Ladungsdichte (höhere Gitterenergie) .
Mit den gleichen Argumenten kann die Frage beantwortet werden, warum die Verbindung KCu_4I_5 (63) schon unterhalb 260° C in die Ausgangsjodide zerfällt. Das kleine Kaliumion mit der hohen Ladungsdichte ist nicht geeignet, ein

Jodocuprat(I) mit einer solch niedrigen Ladungsdichte zu stabilisieren.

Systematische Untersuchungen von Jodocupraten(I) mit kleineren Alkalimetallkationen wie Li^+ , Na^+ und K^+ sind bis jetzt nicht bekannt. Sugasaka und Fujii haben $Na_2CuI_3.6H_2O$ und $Na_2CuI_3.4H_2O$ als instabile Verbindungen beschrieben (64). $Na_2CuI_3.6H_2O$ ist nach diesen Autoren stabiler als $Na_2CuI_3.4H_2O$. Das Hexahydrat zerfällt bei 80°C durch Abgabe von zwei Molekülen Kristallwasser in die Ausgangsjodide,während das Tetrahydrat sich schon bei Raumtemperatur zersetzt. Die Reaktion läuft nach folgendem Schema ab:

$$Na_2CuI_3.6H_2O \xrightarrow[80^\circ C]{-2H_2O} 2NaI.2H_2O + CuI \xrightarrow[160^\circ C]{-4H_2O} 2NaI + CuI$$

Anscheinend wird durch die Bildung einer Hydrathülle (Vergrößerung der Kationen) die Ladungsdichte des Kations herabgesetzt und die Bildung der beiden Verbindungen ermöglicht. Durch die Abgabe der Wassermoleküle ist die Bedingung zum Zusammenhalt des Gitters nicht mehr erfüllt. Der Energiegewinn (Gitterenergie) beim Zerfall in die stabilen Gitter von NaI und CuI ist im Falle des Tetrahydrats größer als bei dem Hexahydrat.

zu 2) Ähnliche Überlegungen können zur Beantwortung der zweiten Frage herangezogen werden.Mit schwächer polarisierend wirkenden Kationen können bei einem Verhältnis Cu:I=1:2 Verbindungen kristallisieren,in denen das Anion von den Kationen "umhüllt" ist . Dabei wird auch in Kauf genommen, daß Kupfer die bevorzugte Koordinationszahl vier zugunsten der Koordinationszahl drei aufgibt .

3.1.2. Symmetrie des Kations

Von einigen Autoren wird ein Zusammenhang zwischen der Symmetrie des Kations und der Ionenleitfähigkeit der Jodocuprate(I)

vermutet (12,43) (s. Einleitung). Die vorhandenen Strukturen reichen für eine ergiebige Diskussion dieses Einflusses bei Jodocupraten(I) nicht aus . Es ist aber zu beobachten,daß die Eigensymmetrie der Jodocuprat(I)ionen bei analogen Anionenstrukturen in Gegenwart symmetrischer Kationen höher ist als bei Kationen niedrigerer Symmetrie . So ist die Tetraederdoppelkette in $CsCu_2I_3$ (36) symmetrischer aufgebaut als in $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$. Das Kation Cs^+ hat im Vergleich zu $(Py\text{-}CH_3)^+$ eine höhere symmetrische Gestalt und Ladungsverteilung . Die Cu-I- und Cu-Cu-Abstände sind bei den beiden Verbindungen fast gleich . Die Kation-Anion-Abstände sind im Bereich der normalen van der Waals-Abstände .
Das Anion $^1_\infty[CuI_2]^-$ besitzt mit dem Kation $(Py\text{-}CH_3)^+$ in $(Py\text{-}CH_3)$-CuI_2 eine niedrigere Eigensymmetrie als mit dem höher symmetrischen Kation $[(CH_3)_2N\text{-}CH{=}N\text{-}CH{=}N(CH_3)_2]^+$ in $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$. Die Symmetrie der Anionenkette in $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ wird zusätzlich durch Charge-Transfer-Übergänge beeinflußt,was später diskutiert wird (s. 3.1.3.).
Das Anion $^1_\infty[Cu_2I_3]^-$ (Flächen- und Kantenverknüpfung) besitzt in $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$ eine höhere Eigensymmetrie als in $(Et_4N)Cu_2I_3$. Die Symmetrie des Kations $(Et_4N)^+$ ist wahrscheinlich wegen der freien Drehbarkeit um die C-C-Bindung nicht hoch. Es ist unverständlich,weshalb bei einem Verhältnis Cu:I=2:3 mit den Kationen Cs^+,$(Py\text{-}CH_3)^+$,$(C_6H_{14}N_3)^+$ und $(Et_4N)^+$ zwei vollkommen unterschiedliche Typen von Anionenketten gebildet werden . Es konnte aber bisher kein Zusammenhang zwischen den beiden beobachteten Strukturen durch den Vergleich der Eigenschaften (z.B. Ladungsverteilung,Symmetrie,Verformbarkeit) der vier Kationen gefunden werden.

3.1.3. Intermolekulare Kation-Anion-Abstände und Farbe der Verbindungen

Bei gleichem Strukturtyp sind die CuI_4-Tetraeder umso stärker verzerrt,je kürzer die intermolekularen Kation-Anion-Kontakte

sind. Kurze Kation-Anion-Abstände erleichtern Übergänge von nichtbindenden Elektronen des Jods in antibindende Zustände des Kations. Jodocuprate(I) dieser Art sind gefärbt. Interessant in diesem Zusammenhang sind die vier Jodocuprate(I) $[Cu(NH_3)_4]$-$(CuI_2)_2$ (38), $[Cu(H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_2](CuI_2)_2$ (44), $(Py\text{-}CH_2)CuI_2$ und $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$ (55) mit der SiS_2-Struktur. Kristalle der ersten drei Verbindungen sind farbig . In ihren Gittern liegen sehr kurze Kation-Anion-Abstände vor. Die kürzesten Kontakte im dunkelgrünen $[Cu(NH_3)_4](CuI_2)_2$ bzw. dunkelroten $[Cu(H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_2](CuI_2)_2$ bilden die Cu^{2+} der Kationen zum Jod (3,17 bzw. 3,402 Å). In dem gelben $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ liegen kurze N-I- und C-I-Abstände (3,68-3,78 Å),in dem farblosen $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$ dagegen normale van der Waals-Abstände zwischen Kation und Anion vor. Wegen der kurzen intermolekularen Kation-Anion-Abstände und der dadurch bedingten Verzerrung der CuI_4-Tetraeder werden innerhalb einer Anionenkette unterschiedliche Cu-Cu- und Cu-I-Abstände gemessen . Z.B. liegt in $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$ ein einheitlicher Cu-Cu-Abstand vor (3,362 Å) . Im $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ wurden aber Cu-Cu-Abstände zwischen 3,01 und 3,54 Å (Mittelwert 3,272 Å) und in $[Cu(H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_2](CuI_2)_2$ Abstände zwischen 2,987 und 3,581 Å (Mittelwert 3,284 Å) gemessen. In $[Cu(NH_3)_4](CuI_2)_2$ liegt zwar ein einheitlicher Cu-Cu-Abstand vor (3,506 Å), welcher viel länger ist als die mittleren Cu-Cu-Abstände in den anderen drei Verbindungen,es wird aber eine starke Verzerrung der CuI_4-Tetraeder beobachtet,die im Vergleich zu denen der anderen drei Verbindungen zu längeren Cu-I-Abständen führt.

Einfluß auf die Anionenstruktur nimmt sicherlich auch die Ladung des Kations und das Vorhandensein von π-Elektronensystemen in den Kationen.Letztere ermöglichen $n\text{-}\pi^*$-Übergänge von nichtbindenden Jodelektronen in antibindende Zustände des π-Elektronensystems.

Obwohl das Anion $Cu_2I_6^{4-}$ in $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$ vier negative Ladungen trägt,was eine Instabilität der Verbindung erwarten läßt,ist es gegen Röntgenstrahlen und Licht stabil. Die Ver-

bindung ist intensiv gefärbt (dunkelorange).Die Röntgenstrukturaufklärung von $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$ ergab,daß ungewöhnlich kurze, intermolekulare Kation-Anion-Abstände vorliegen.Man kann die Stabilität und die Farbe von $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$ auf Charge-Transfer-Übergänge zwischen Kation und Anion zurückführen.Diese ermöglichen einen Abbau der negativen Ladung des Anions. Charge-Transfer-Übergänge werden besonders in Gegenwart Heterocyclischer aromatischer Ringsysteme im Kation erleichtert.

Im ersten Teil dieses Kapitels wurden die Einflüsse diskutiert, welche die Anionenstruktur und dadurch die physikalischen Eigenschaften der Jodocuprat(I) bestimmen.Wegen der Vielzahl der Faktoren,die die Anionenstruktur beeinflussen,ist es bei dem gegenwärtigen Stand der Untersuchung noch nicht möglich einen abschließenden Zusammenhang zwischen Kationentyp und Anionenstruktur herzustellen. Der Größe des Kations sollte aber eine besondere Rolle zugeschrieben werden.

3.2. Bindungsabstände und Strukturbeziehungen

Die mittleren Cu-I-Abstände in den verschiedenen Jodocuprat(I)-verbindungen unterscheiden sich nur geringfügig . Der Grund dafür ist,daß die Strukturen von Jodocuprat(I)ionen durch die Packung der Jodatome nach dem Prinzip dichter Kugelpackungen vorgegeben ist (Abb.40) .Die entstandenen Jodtetraederlücken sind so groß,daß Unterschiede in der Cu-I-Bindungslänge durch Verschiebungen der Cu-Ionen innerhalb der Jodtetraederlücken verursacht werden. Das Ausmaß dieser Verzerrung der CuI_4-Tetraeder wird durch die Ladung der Anionen und die Art der Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder beeinflußt.
Die Jodocuprat(I)ionen können in zwei Gruppen eingeteilt werden: a) hochmolekulare eindimensionale Ketten , b) isolierte Anionen . Im folgenden Abschnitt werden die Strukturen der

beiden Gruppen getrennt diskutiert.

Abb.40 Packung der Jodatome in $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$.

3.2.1. Isolierte Jodocuprat(I)anionen

Bei der Koordinationszahl drei sind die CuI_4-Tetraeder über gemeinsame Kanten (in $Cu_4I_8^{4-}$(?) und $Cu_2I_6^{4-}$) , über zwei (in $Cu_5I_7^{2-}$) oder drei gemeinsame Flächen (in $Cu_{19}I_{27}^{8-}$) miteinander verknüpft (Abb.41) .
Die Cu_5I_7-Einheit tritt in dem Anion $Cu_{19}I_{27}^{8-}$ ebenfalls auf.Das Anion $Cu_{19}I_{27}^{8-}$ besteht aus einem Ikosaeder,das aus zwanzig Jodtetraedern,die über drei gemeinsame Flächen miteinander verknüpft sind,aufgebaut ist . Die Jodtetraederlücken sind statistisch mit Kupferatomen besetzt.Das Ikosaeder besitzt ein Symmetriezentrum (auch Symmetriezentrum des Anions $Cu_{19}I_{27}^{8-}$) , das mit einem Jodatom besetzt ist . Symmetrisch zu diesem Zentrum sind zwei I_7-Einheiten (wie in $Cu_5I_7^{2-}$) über eine gemeinsame Kante mit dem Ikosaeder verknüpft (Abb.41d). Die Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder über zwei bzw. drei gemeinsame Flächen,die sehr kurze Cu-Cu-Kontakte erzeugt ,führt zu einer Abstoßung

der positiven Kupferionen.Das ist wahrscheinlich der Grund für die statistische Besetzung der Kupferlagen.Vier zusätzliche Jodatome ergänzen die Struktur entsprechend der Zusammensetzung $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$.

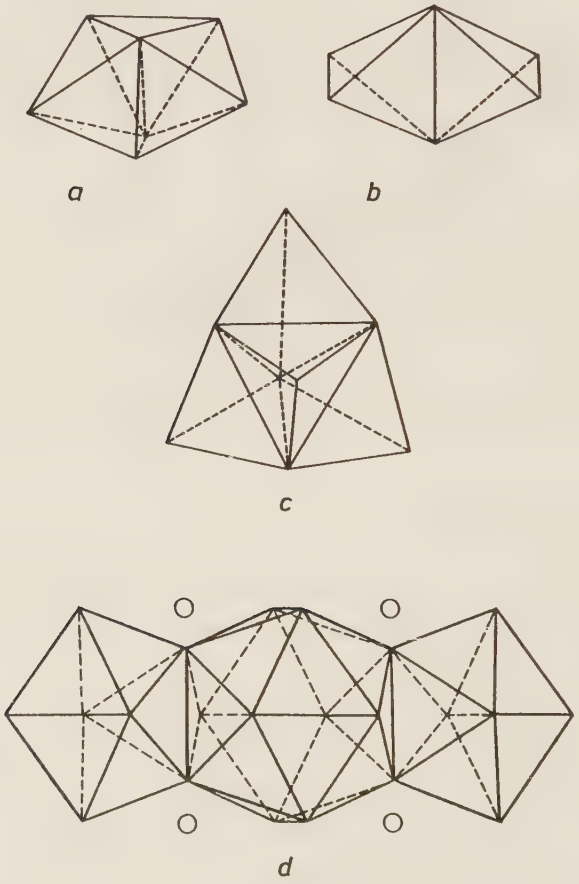


Abb.41 Isolierte Jodocuprat(I)ionen aufgebaut aus CuI_4-Tetraedern:
a) $Cu_5I_7^{2-}$ b) $Cu_2I_6^{4-}$ c) $Cu_4I_8^{4-}$(?) d) $Cu_{19}I_{27}^{8-}$.
Die vier zusätzlichen Jodlagen in $Cu_{19}I_{27}^{8-}$ sind durch ○ gekennzeichnet.

Die drei bekannten Beispiele für eine Koordinationszahl drei von Kupfer sind in Abb.42 dargestellt.

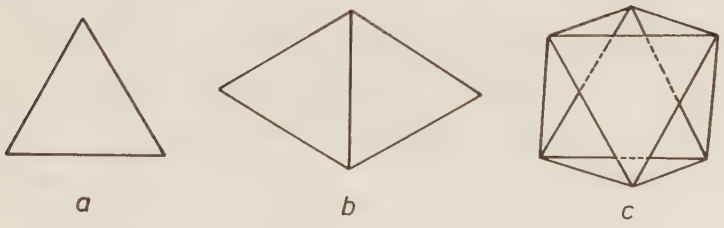


Abb.42 Jod-Teilstruktur der isolierten Jodocuprat(I)ionen aufgebaut aus trigonal planaren CuI_3-Einheiten
a) CuI_3^{2-} (49) b) $Cu_2I_4^{2-}$ c) $Cu_4I_6^{2-}$ (37) .

3.2.2. Polyanionenketten

Bei dieser Gruppe der Jodocuprat(I)ionen sind alle Kupferatome tetraedrisch koordiniert. Die CuI_4-Tetraeder sind über zwei- drei- oder vierfach verbrückenden Jodatome zu unendlichen Anionenketten verknüpft.Bauelemente dieser Ketten sind in Abb. 43 dargestellt.Die Anionenketten werden durch die Kationen gegeneinander abgeschirmt.Nach der Art der Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder können diese Polyanionenketten in zwei Gruppen eingeteilt werden: Verknüpfung über gemeinsame Flächen und über gemeinsame Kanten . Verknüpfung über gemeinsame Ecken wie in AgI_3^{2-} , $CuCl_3^{2-}$ und $CuBr_3^{2-}$ (65) wurde bis jetzt bei Jodocupraten(I) nicht beobachtet. Die ungewöhnliche und vorher nicht bekannte Verknüpfung über gemeisame Flächen (66) liegt in $(Et_4N)Cu_2I_3$, $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$, $(Ph_4P)Cu_3I_4$ und $(Pr_4N)Cu_3I_4$ vor.
Zwischen einigen Anionenketten werden enge Strukturbeziehungen beobachtet. Z.B. lassen sich die Strukturen von $^1_\infty[(CuI_{4/3})_3]^-$

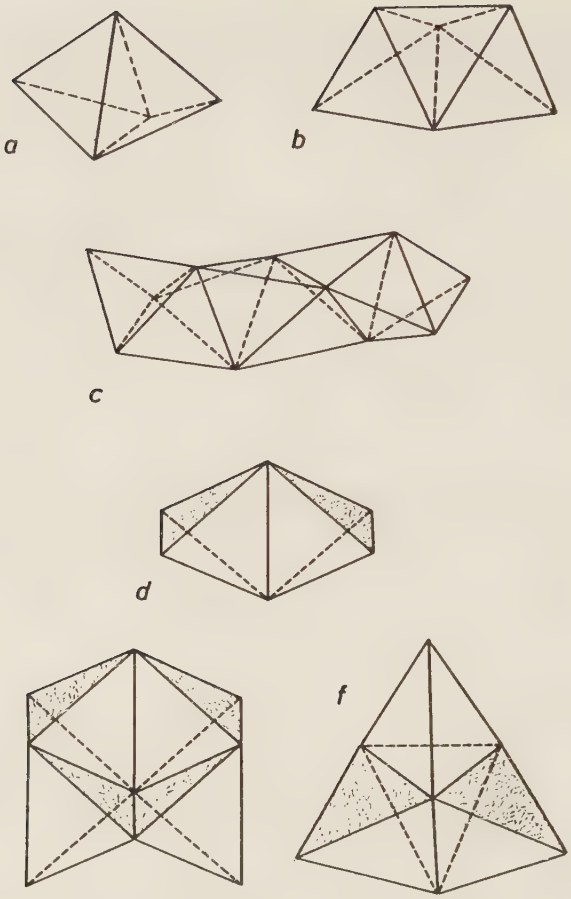


Abb.43 Bauelemente der Anionenketten:

a) $^{1}_{\infty}[(CuI_{1/2}\ I_{3/3})_2]^-$ z.B. in $(Et_4N)Cu_2I_3$

b) $^{1}_{\infty}[(CuI_{4/3})_3]^-$ in $(Pr_4N)Cu_3I_4$

c) $^{1}_{\infty}[(CuI_{4/3})(Cu_{2/2}\ I_{4/3})_2]^-$ in $(Ph_4P)Cu_3I_4$

d) $^{1}_{\infty}[(CuI_{4/2})]^-$ z.B. in $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$

e) $^{1}_{\infty}[(CuI_{2/4}\ I_{2/2})_2]^-$ z.B. in $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$

f) $^{1}_{\infty}[(CuI_{2/3}\ I_{2/4})(CuI_{2/3}\ I_{1/4}\ I_{1/2})_2]^-$ in $(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$.

in $(Pr_4N)Cu_3I_4$ und $^1_\infty[(CuI_{4/3})(Cu_{2/2}I_{4/3})_2]^-$ in $(Ph_4P)Cu_3I_4$ aus der Struktur von $^1_\infty[(CuI_{4/2})]^-$ in $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$ ableiten. Eine Besetzung jeder vierten unbesetzten Tetraederlücke in $^1_\infty[(CuI_{4/2})]^-$ ergibt $^1_\infty[(CuI_{4/3})_3]^-$ (Abb.44) .Die CuI_4-Tetraeder in $(Ph_4P)Cu_3I_4$ sind über jeweils zwei gemeinsame Flächen zu schraubenförmigen Ketten verknüpft . Die Röntgenstrukturaufklärung zeigt,daß in dieser Verbindung nur 3/4 der vorhandenen Tetraederlücken besetzt sind. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten sind etwa 0,92 und 0,54 . Bei voller Besetzung aller vorhandenen Tetraederlücken läge die Zusammensetzung $[(Ph_4P)^+](CuI_{4/4})$ vor,was aus Elektroneutralitätsgründen nicht möglich ist.

Eine Beziehung kann auch zwischen $^1_\infty[(CuI_{1/2}\ I_{3/3})_2]^-$ z. B. in $(Et_4N)Cu_2I_3$ und der Anionenkette in $(Ph_4P)Cu_3I_4$ hergestellt werden. Die Besetzung der in Abb.45 gekennzeichneten,verzerrten Tetraederlücken in $^1_\infty[(Cu\ I_{1/2}\ I_{3/3})_2]^-$ ergibt die schraubenförmige Anionenkette in $(Ph_4P)Cu_3I_4$.

Die Anionenketten,die durch die Flächenverknüpfung der CuI_4-Tetraeder aufgebaut sind, weisen auch strukturelle Beziehungen zu der von Fenner und Rabenau untersuchten Verbindung CuTeI auf (67) . Als Teilstruktur enthält CuTeI Ketten,die durch Verknüpfung von CuI_4-Tetraeder über zwei gemeinsame Flächen aufgebaut sind (Abb.46) . Im Unterschied zu den Anionenketten in $(Ph_4P)Cu_3I_4$ sind in CuTeI die Jodbrückenatome zusätzlich über Cu-Brücken mit dem Te-Gerüst verknüpft . In CuTeI sind alle Jodtetraederlücken statistisch mit Cu^+ besetzt . Die Besetzungswahrscheinlichkeiten liegen zwischen 0,69 und 0,20 . Solch

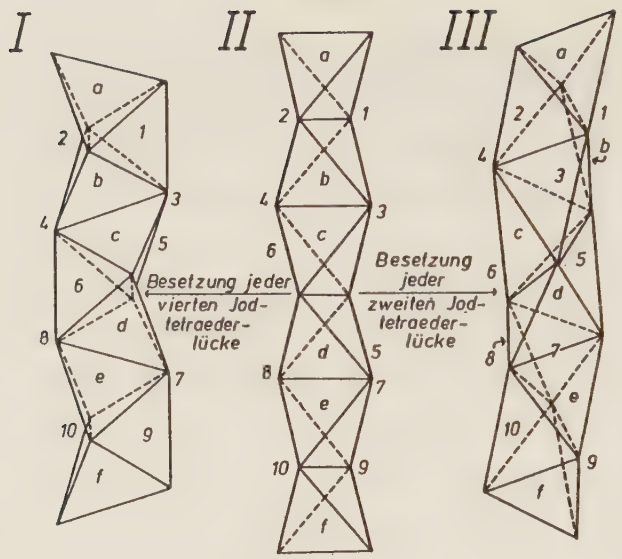


Abb.44 Die Anionenketten in:
I) $(Pr_4N)Cu_3I_4$, II) $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$, III) $(Ph_4P)Cu_3I_4$.
Die Besetzung jeder vierten Lücke (1,6,9 usw.) von (II) ergibt die Anionenkette (I) . Die Besetzung der Hälfte der Lücken (2,3,5,7,10 usw.) in (I) ergibt die Anionenkette (III)

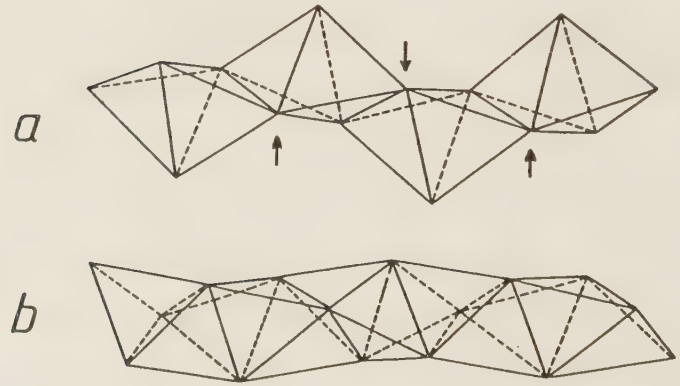


Abb.45 Die Anionenketten in a) $(Et_4N)Cu_2I_3$ und b) $(Ph_4P)Cu_3I_4$.
Die Besetzung der markierten Jodtetraederlücken von a mit Cu ergibt die Anionenkette b .

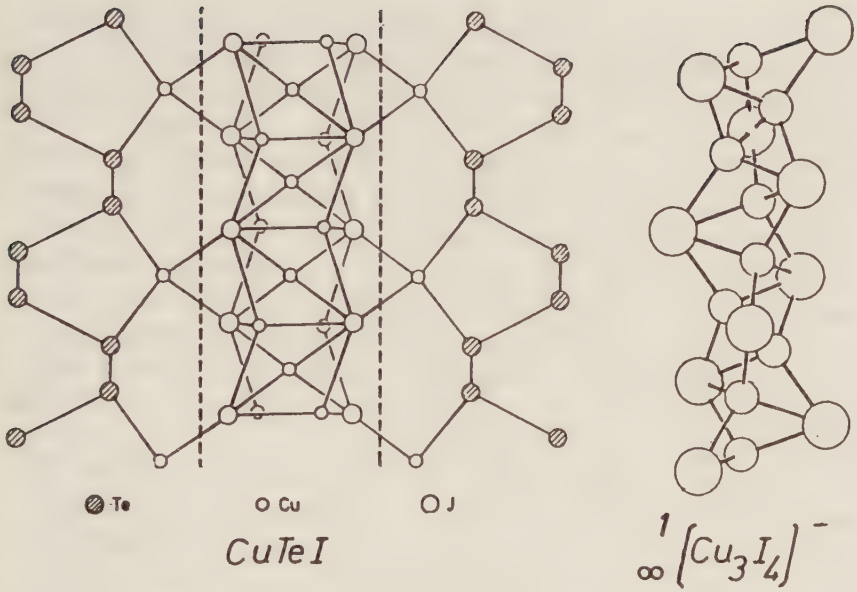


Abb.46 Die Struktur von CuTeI (67) und die Anionenstruktur von $(Ph_4P)Cu_3I_4$. Die markierte Teilstruktur von CuTeI ist ähnlich wie $^1_\infty[Cu_3I_4]^-$ aus verknüpfung der CuI_4-Tetraeder über zwei gemeinsame Flächen aufgebaut.

statistische Besetzungen sind die Voraussetzung für Ionenleitfähigkeit im festen Zustand (s. 1.) . CuTeI ist ein guter Ionenleiter. Die Leitfähigkeit bei $(Ph_4P)Cu_3I_4$ in Richtung der Anionenkette ist ebenfalls auf die Wanderung der Cu-Ionen zurückzuführen (s. 7.1.) . Beide Verbindungen zeigen reversible Phasensprünge bei tiefen Temperaturen, -50° C bei CuTeI und -100° C bei $(Ph_4P)Cu_3I_4$.
Die Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder über gemeinsame Flächen führt zu sehr kurzen Cu-Cu-Kontakten, z.B. 2,45 Å in $(Pr_4N)Cu_3I_4$, 2,49 Å in $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$ oder 2,507 Å in $(Et_4N)Cu_2I_3$. Diese Abstände sind kürzer als im metallischen Kupfer (2,56 Å) . Sie sind die kürzesten bis jetzt beobachteten Cu-Cu-Kontakte mit anorganischen Liganden. Lediglich in

wenigen Organokupferverbindungen sind bisher kürzere Cu-Cu-Abstände nachgewiesen worden (68) . Eine Cu-Ionenwanderung in $(Ph_4P)Cu_3I_4$ kann unter anderem auch mit diesen kurzen Cu-Cu-Kontakten in Zusammenhang stehen.

Die Flächenverknüpfung erzwingt sehr kurze Cu-Cu-Kontakte und durch die abstoßenden Kräfte zwischen den Cu-Ionen eine starke Verzerrung der CuI_4-Tetraeder,was zu kurzen,aber auch zu sehr langen Cu-I-Abständen führt. Z.B. sind in $(Pr_4N)Cu_3I_4$ jeweils drei CuI_4-Tetraeder über zwei gemeinsame Flächen verknüpft.In diesen Tetraedern weichen die Kupferatome aus der Tetraedermitte in Richtung einer Tetraederfläche aus,wodurch der Abstand zum vierten Jodatom sehr lang wird (3,3 Å) , Man kann hier von einer Koordinationszahl 3+1 sprechen .

Die Anionen in $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$ und $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$ (Einfachkette), $CsCu_2I_3$ und $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$ (Doppelkette) bzw. $(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$ (Dreifachkette) sind durch die Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder über zwei,drei oder vier gemeinsame Kanten aufgebaut (Abb.43). Es wurde erwartet,daß die Abstände Cu-I in der Reihenfolge einfach-,zweifach,dreifach und vierfach koordiniertes Jod entsprechend der abnehmenden Ladung am Jod kleiner werden.Bei jeweils tetraedrischer Koordination des Kupfers in den verschiedenen Verbindungen konnten zwar auffallende Differnzen zwischen den Cu-I-Abständen der unterschiedlich koordinierten Jodatome innerhalb der gleichen Verbindung beobachtet werden (Tab.20 u. 21). Es scheint aber keinen systematischen Zusammenhang zwischen der Bindigkeit des Jods und den Cu-I-Abständen bei diesen Verbindungen zu geben.

Wie aus der Tab.22 zu entnehmen ist,nehmen die mittleren Cu-I-Bindungsabstände mit kleiner werdender Koordinationszahl des Kupfers etwas ab. Die Ursache dafür ist in der zunehmenden Bindungsstärke und abnehmenden Abstoßung der Jodliganden in der trigonal planaren,im Vergleich zur tetraedrischen Anordnung zu suchen.

Die negative Ladung des Jodocuprat(I)ions bewirkt eine Verlängerung der Cu-I-Bindungsabstände. Aus diesem Grund sind die mittleren Bindungsabstände in CuI-Lewisbaseaddukten (Tab.

Verbindung	Koordination des Jods					Lit.
	einfach	zweifach	dreifach	vierfach	fünffach	
$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$	2,615	2,75				58
$(C_6H_{14}N_3)CuI_2$		2,682				55
$(Py\text{-}CH_3)CuI_2$		2,671				55
$Cu(NH_3)_4\ (CuI_2)_2$		2,72				38
$Cu(H_2N\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_2)_2$ - $(CuI_2)_2$		2,68				44
$(Bu_4N)_4Cu_4I_8$(?)	2,56		2,75			
$(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$		2,614		2,707		56
$CsCu_2I_3$		2,599		2,694		36
$(Et_4N)Cu_2I_3$		2,618	2,72			57
$(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$		2,61	2,73			57
$(Pr_4N)_2Cu_5I_7$		2,53			2,975	58
$(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$		2,653	2,68	2,70		56
$(Pr_4N)Cu_3I_4$			2,72			56
$(Ph_4N)Cu_3I_4$				2,74		58

Tab.20 Mittlere Cu-I-Abstände [Å] für unterschiedliche Koordinationen von Jod (KZ=4 von Kupfer) .

Verbindung	Koordination des Jods		Lit.
	einfach	zweifach	
$(Ph_3PCH_3)_2CuI_3$	2,554		49
$(Pr_4N)_2Cu_2I_4$	2,497	2,580	58
$(Ph_4N)_2Cu_2I_4$-A	2,497	2,587	58
$(Ph_4N)_2Cu_2I_4$-B	2,475	2,574	58
$(Bu_4N)_2Cu_2I_4$	2,514	2,579	62
$(Ph_3PCH_3)_2Cu_4I_6$		2,574	37

Tab.21 Mittlere Cu-I-Abstände [Å] der ein- und zweifach koordinierten Jodatome bei KZ=3 von Kupfer .

Cu:I	Verbindung	Koordination von Cu	Mittlere Bindungsabstände Cu-Cu	Cu-I	Lit.
1:1	CuI	Tetra.		2,62	
1:3	$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$	"		2,69	58
	$(Ph_3PCH_3)_2CuI_3$	Trigonal		2,554	49
1:2	$(C_6H_{14}N_3)CuI_2$	Tetra.	3,361	2,682	55
	$(Py\text{-}CH_3)CuI_2$	"	3,273	2,671	55
	$Cu(NH_3)_4\ (CuI_2)_2$	"	3,506	2,72	38
	$Cu(H_2N\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_2)_2\ (CuI_2)_2$	"	3,402	2,686	44
	$(Bu_4N)_4Cu_4I_8$(?)	"	3,21	2,65	58
	$(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A	Trigonal	2,957	2,557	58
	$(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-B	"	2,647	2,543	58
	$(Pr_4N)_2Cu_2I_4$	"	2,574	2,552	58
	$(Bu_4N)_2Cu_2I_4$	"	2,726	2,546	62
2:3	$(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$	Tetra.	2,950	2,661	56
	$CsCu_2I_3$	"	3,083	2,646	36
	$(Et_4N)Cu_2I_3$	"	2,593	2,70	57
	$(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$	"	2,585	2,70	57
	$(Ph_3PCH_3)_2Cu_4I_6$	Trigonal	2,749	2,574	37
19:27	$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$	Tetra.	*	*	58
5:7	$(Pr_4N)_2Cu_5I_7$	"	2,58	2,82	58
3:4	$(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$	"	2,957	2,683	56
	$(Pr_4N)Cu_3I_4$	"	2,62	2,72	56
	$(Ph_4P)Cu_3I_4$	"			58

Tab.22 Mittlere Cu-I- und Cu-Cu-Abstände [Å] der Jodocuprate(I) bei tetraedrischer und trigonaler Koordination des Kupfers.

* Kupferatome sind fehlgeordnet, Abstände sind aus diesem Grund nicht angegeben.

23) (neutrale Moleküle, KZ=4 von Kupfer) im Vergleich zu Jodocuprat(I)ionen (bei einer KZ=4 von Kupfer) etwas kürzer (Tab. 22) .

Die mittleren Cu-I-Abstände liegen bei der Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder über gemeinsame Kanten je nach Kation und Struktur zwischen 2,65 und 2,72 Å (Tab.22) . Das ist etwas länger als in Kupferjodid (2,62 Å) und kürzer als bei einer Verknüpfung über gemeinsame Flächen (Tab.22).

In den CuI_3- (trigonal planar) und CuI_4-Einheiten (tetraedrisch) sind die I-I-Abstände fast gleich.Das bedeutet,daß die räumlichen Voraussetzungen für die Wanderung der Cu-Ionen aus der CuI_4-Tetraedermitte durch eine Tetraederfläche in eine benachbarte Tetraederlücke erfüllt sind.

Verbindung	mittlere Cu-I-Bindungs-abstände	Lit.
$(CuI.Py)_\infty$	2,66	69
$(Ph_2PCH_3)CuI_4^{kuban}$	2,698	70
$(AsEt_3)CuI_4^{kuban}$	2,676	71
$(PEt_4)CuI_4^{kuban}$	2,683	71
$(PPh_3)CuI_4^{sessel}$	2,634	72

Tab. 23 Mittlere Cu-I-Bindungsabstände [Å] einiger Cu-I-Lewisbaseaddukte.

4. Jodocuprat(I)ionen in der Lösung

CuI und AgI haben in wässrigen und organischen Lösungsmitteln geringe Löslichkeiten . Bei Zugabe von Jodiden RI (R= organische oder anorganische Kationen) nimmt die Löslichkeit infolge von Komplexbildung zu. Ag(I) und Cu(I) bilden ähnliche Komplexe in Lösungen,die Art der gebildeten Komplexe ist Lösungsmittelabhängig.

So hat Leder durch Löslichkeits- und EMK-Messungen neben einkernigen Spezies wie AgI_n^{n-1} (n=1,2,3 und 4) auch $Ag_2I_6^{4-}$ und $Ag_3I_8^{5-}$ in Lösungen von AgI und Jodid in einer wässrigen $NaClO_4$-Lösung (Ionenstärke I=4) nachgewiesen (73).Analoge Komplexanionen werden auch mit Cu(I) gebildet.Potentiometrische Untersuchungen und Löslichkeitsmessungen von CuI und NaI in wässrigen $NaClO_4$-Lösungen (I=5 bei 25°C) weisen auf die Existenz von CuI_2^- , CuI_3^{2-} , CuI_4^{3-} und $Cu_2I_6^{4-}$ hin (74) .Vollkommen anders als in Wasser verhält sich das System AgI in organischen Lösungsmitteln.Die Komplexbildungskonstanten für das dreiatomige Anion AgI_2^- nimmt in aprotischen Lösungsmitteln große Werte an, was auf die Bildung und größere Stabilität dieser Spezies im Vergleich zu höher kondensierten Spezies hinweist (75). Die Anionen AgX_2^- und CuX_2^- zeigen nach Untersuchungen von Specker und Pappert ein ähnliches Löslichkeitsverhalten (76).So ist CuX_2^- die dominierende Spezies in aprotischen Lösungsmitteln (77).

Durch Röntgenstrukturuntersuchung einer Lösung von AgI und NaI in Aceton fanden Dallinga und Macker (78) die beiden Anionen AgI_2^- und $Ag_4I_6^{2-}$. AgI_2^- ist nach diesen Autoren das dominierende Anion und wegen der Wechselwirkung mit Aceton nicht linear (∢I-Ag-I 111,5°) gebaut . $Ag_4I_6^{2-}$ besitzt eine P_4O_6-ähnliche Struktur und kann als schwach verzerrtes Bruchstück des α-AgI-Gitters verstanden werden.

Aus jodidhaltiger,schwach saurer Lösung wird das Silberion quantitativ mit Cyclohexan extrahiert. Die Analyse der organischen Phase zeigt,daß bei niedrigen Ag^+- und I^--Konzentrationen (10^{-3} M) AgI_2^- und bei höheren Ag^+- und I^--Konzentrationen $Ag_2I_3^-$ extrahiert werden. Das Letztere kann als vier-

kerniges Anion $Ag_4I_6^{2-}$ vorliegen (76).Ähnliches wird auch bei der Extraktion einer jodidhaltigen wässrigen Lösung von CuI mit Tri-n-butylphosphat (TBP) und Cyclohexan beobachtet.Aus verdünnter wässriger Lösung wird bevorzugt CuI_2^- , aus konzentrierter Lösung $Cu_2I_3^-$ extrahiert (76) .
Konduktometrische Studien einer acetonischen Lösung von CuI und KI weisen im Konzentrationsbereich 0,05-0,2 M bei 25°C auf die Bildung von CuI_2^- als einzigem Jodocuprat(I)ion hin. Die Existenz von CuI_3^{2-} und CuI_4^{3-} ist auf Grund dieser Untersuchung in Aceton ausgeschlossen (50). Schwingungsspektroskopisch werden AgI_2^- und CuI_2^- als die dominierenden Anionen in TBP nachgewiesen (79) .
Beim Übergang in den festen Zustand werden ,wie die vorliegende Arbeit zeigt,nicht die monomeren sondern die polymeren Anionen bevorzugt gebildet. Entscheidend für die Struktur der Anionen im Festkörper sind vor allem die Größe , Ladungsverteilung und Symmetrie der Anionen.Ein Vergleich der gebildeten Jodocuprat-(I)spezies im festen Zustand mit denen in organischen Lösungsmitteln (z.B. Aceton) zeigt,daß Cu(I) in aprotischen organischen Lösungsmitteln die Koordinationszahl zwei,in festem Zustand aber vier bevorzugt. Beim Einsatz größerer Kationen können auch im festen Zustand niedrigere Koordinationszahlen auftreten (z.B. KZ=3 mit $(Ph_4P)^+$, $(Pr_4N)^+$ und $(Bu_4N)^+$) . Hier kann die Frage gestellt werden ,warum aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln unterschiedliche Jodocuprat(I)-spezies ausfallen können.
Die Wechselwirkungen zwischen den Ionen und Lösungsmitteln werden von A.J.Parker in sieben Gruppen eingeteilt und diskutiert: Born-Wechselwirkung , Anion-Lösung H-Bindung , Hard-Soft , Rückbindung der d^{10}-Kationen , Donor-Acceptor oder Säure-Base , strukturbildende und strukturbrechende Wechselwirkungen (80) . DMF ist ein stark assoziertes Lösungsmittel. Das Lösen eines Elektrolyts bewirkt eine Änderung seiner Struktur (Ordnungszustand) . Aceton dagegen ist nicht stark assoziiert und besitzt keine ausgeprägte Ordnung.Die Änderung der Viskosität in Lösungen von ZnI_2 und RI bzw. CdI_2 und RI

(R=organisches Kation) in DMF oder Aceton ist auf die Einflüsse der gebildeten Komplexanionen auf die Lösungsmittelstrukturen , die Bildung unterschiedlicher Komplexanionen in DMF und Aceton auf die unterschiedliche Stabilität der Solvo-Komplexe zurückzuführen (81). Die Tatsache,daß mit gleichen Kationen aus DMF Jodocuprat(I)ionen wie $Cu_2I_3^-$, $Cu_3I_4^-$ oder $Cu_4I_6^{4-}$ aus Aceton aber nur CuI_2^- auskristallisieren,und daß in DMF größere Mengen CuI und RI löslich sind als in Aceton ,weist auf den Einfluß von Strukturbildenden und -brechenden Effekten hin. Das in der Lösung beobachtete Anion $Cu_2I_6^{4-}$ wurde im Festkörper $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$ (s. 2.1.5.) dargestellt.Vor kurzem wurden auch die beiden Anionen CuI_3^{2-} und $Ag_2I_6^{4-}$ im Festkörper als $(Ph_3PCH_3)_2CuI_3$ (49) und $\left[Pt(C_2H_8N_2)_2\ I_2\right]_2Ag_2I_6$ (34) nachgewiesen .

5. Diskussion der Schwingungsspektren

IR- und Ramanspektren von Jodocupraten(I) sind kaum publiziert worden und abgesehen von einigen Lösungs- und Festkörperspektren ist keine Literatur als Vergleichsmaterial vorhanden. Die Schwierigkeit der Analyse der Festkörperspektren liegt in den niedrigen Schwingungsfrequenzen der Cu-I-Bindungen, die im Bereich der Gitterschwingungen liegen und eine Interpretation sehr schwierig machen. Normalerweise erleichtert ein Vergleich der Festkörperspektren mit den Spektren der gelösten Substanz die Bandenzuordnung bzw. Spektreninterpretation, da in der Lösung die Gitterschwingungen verschwinden. Bei Jodocupraten(I) (und Jodoargentaten(I)) ist dies aus mehreren Gründen nicht möglich:

a) Wie aus den Kapiteln 3. und 4. hervorgeht ist die Struktur der gebildeten Jodocuprate(I) bzw. Jodoargentate(I) in der Lösung von der Art des Lösungsmittels, im Festkörper aber von der Größe, Ladungsverteilung, Symmetrie usw. des Kations abhängig. Aus diesem Grund haben Bottger und Geddes (82) keine Ähnlichkeit zwischen den Spektren einiger Halogenoargentate-(I) im Festkörper und in Lösung feststellen können. Creighton und Lippincott (77) finden in den Ramanspektren der Ätherextrakte von CuCl und CuBr aus wässrigen Lösungen nur eine polarisierte Ramanbande, von der sie auf die Existenz linearer dreiatomiger Spezies, wie $CuCl_2^-$ und $CuBr_2^-$ schließen. Waters und Basak weisen in Lösungen von MX und LiX (X= Cl , Br , I ; M= Cu , Ag) in Tri-n-butylphosphat (=TBP) ebenfalls lineare zentrosymmetrische Anionen nach. Sie geben zum ersten Mal die IR- und Ramandaten des linearen dreiatomigen Anions CuI_2^- an (s. 5.1.) . Die erhaltenen Ramanbanden für $CuCl_2^-$ (ν_1=300 cm^{-1} (R) , ν_2=109 cm^{-1} und ν_3=405 cm^{-1} (IR)) und $CuBr_2^-$ (ν_1=193 cm^{-1} (R) , ν_2=81 cm^{-1} und ν_3=322 (IR)) sind mit den Angaben von Creighton und Lippincott fast identisch (79) . Bowmaker, Brockliss und Whiting (83) erhalten für $(Et_4N)CuBr_2$, als Feststoff und in Nitromethan, unterschiedliche IR-Spektren. In der Lösung ist

eine zusätzliche Bande bei 321 cm^{-1} zu beobachten, die auf die Bildung von $CuBr_2^-$ zurückgeführt wird und mit den Angaben von Waters und Basak übereinstimmt . Die gleichen Banden finden die Autoren auch in den Festkörperspektren von $(Bu_4N)CuBr_2$ und $(Ph_4P)CuBr_2$. Durch Schwingungsspektren kann auch die Existenz von isolierten Anionen $CuCl_2^-$ in festem $(Bu_4N)CuCl_2$ und $(Ph_4P)CuCl_2$ nachgewiesen werden (83). Kürzlich konnten die Anionen $CuBr_2^-$ und $CuCl_2^-$ in den Verbindungen $(Bu_4N)CuBr_2$ und $(Bu_4N)CuCl_2$ zusätzlich durch Röntgenstrukturaufklärung nachgewiesen werden (84) . Versuche zur Darstellung isolierter Anionen CuI_2^- im Festkörper haben bisher nicht zum Erfolg geführt (83) .

b) Im fernen IR, wo Banden erwartet werden, ist die Fluoreszenz der gewünschten Lösungsmittel (Aceton oder DMF) so groß, daß die interessierenden Banden davon überdeckt werden.

5.1. Allgemeines über die Spektren

Die Ramanspektren sind im Bereich zwischen 0-1000 cm^{-1} und die IR-Spektren zwischen 70-600 cm^{-1} aufgenommen.
Die Absorptionsbanden können in drei Gruppen eingeteilt werden, die inneren Schwingungen des Kations , die des Anions und die Gitterschwingungen.

Die Kationenbanden

Die Kationenbanden werden durch die Gegenüberstellung der Verbindungen gleicher Kationen und unterschiedlicher Anionen zugeordnet. Im Bereich über 200 cm^{-1} sind die Banden mit geringer Wellenlängenverschiebung meist mit den Spektren der Ausgangsjodide identisch und können dem organischen Kation zugeordnet werden.

Die inneren Jodocuprat(I)schwingungen und die Gitterschwingungen

Für die Gitterschwingungen wird in der Literatur allgemein der Bereich <200 cm^{-1} angegeben. Wegen der schweren Massen ist es zu erwarten, daß die Gitterschwingungen bei den Jodocupraten(I)

bei niedrigeren Wellenzahlen angeregt werden.Die Zuordnung der Banden in diesem Bereich ist aus den oben schon besprochenen Gründen schwierig.Zur Diskussion der charakteristischen Cu-I-Schwingungsbereiche wurden zum Vergleich die Schwingungsspektren bekannter Verbindungen mit unterschiedlichen Koordinationszahlen des Kupfers herangezogen.

a) Im Kupferjodid ist Kupfer tetraedrisch von vier Jodatomen umgeben. Die CuI_4-Tetraeder bilden durch die Verknüpfung über vier Ecken ein dreidimensionales Netz. Banden bei 124 cm^{-1} (IR und Raman, Transversaloptische Schwingung,TO) und eine Schulter bei 140 cm^{-1} (Raman, Longitudinaloptische Schwingung,LO) werden beobachtet (85,86).

b) Das Anion $Cu_4I_6^{2-}$ liegt in der Verbindung $(Ph_3PCH_3)_2Cu_4I_6$ vor (37,61). Die Kupferatome sind im Anion $Cu_4I_6^{2-}$ trigonal planar von drei Jodatomen umgeben (Abb.24).Die höchsten Schwingungsfrequenzen liegen bei 170 (IR) und 128 cm^{-1} (R) (37,61) .

c) Nach Waters und Basak liegen die Schwingungsbanden von dem Anion CuI_2^- in TBP bei 148 cm^{-1} (ν-CuI,(R)) , 65 cm^{-1} (δ-CuI, (IR)) und 279 cm^{-1} (ν-CuI , (IR)) . Nach Anzahl der Banden liegt hier ein isoliertes lineares Anion CuI_2^- vor (79) .Die Koordinationszahl des Kupfers ist zwei.

Aus den Spektren von a),b) und c) ergibt sich ,daß die Cu-I-Valenzschwingungen je nach der Koordinationszahl im Bereich 100-300 cm^{-1} liegen. Die im IR-Spektrum bei 70 cm^{-1} auftretende Bande rührt von Polyethylenfenstern her.

Im folgenden Kapitel werden die Schwingungsspektren von Jodocupraten(I) bekannter Strukturen gegenübergestellt.Es soll untersucht werden,ob die Schwingungsspektren zuverlässige Informationen über die Struktur des Anions und über die Koordinationszahl des Kupfers liefern.Ferner werden mögliche Strukturen neuer Verbindungen an Hand eines Vergleiches der Schwingungsspektren diskutiert. Eine Zuordnung der Schwingungsbanden mittels Normalkoordinatenanalyse ist im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen.

5.2. Schwingungsspektren von Jodocupraten(I)

5.2.1. Schwingungsspektren polymerer Jodocuprate(I) mit tetraedrischer Koordination am Kupfer

Alle diese Verbindungen enthalten zwei- ,drei- oder vierfach koordiniertes Jod. Liegen im Anion unterschiedliche Cu-Cu-Abstände vor,so werden die Banden breiter. Die Anionen in $(C_6H_{14}N_3)\,{}^1_{\infty}[CuI_{4/2}]^-$ und $(Py\text{-}CH_3)\,{}^1_{\infty}[CuI_{4/2}]^-$ besitzen die gleiche Struktur (Einfachkette). Die IR-Spektren der beiden Verbindungen zeigen ähnliche Bandenstrukturen. In $(C_6H_{14}N_3)$-${}^1_{\infty}[CuI_{4/2}]^-$,wo gleiche Cu-Cu-Abstände vorliegen,sind die zugehörigen Cu-I-Schwingungen wesentlich schärfer (Abb.8) als bei $(Py\text{-}CH_3)\,{}^1_{\infty}[CuI_{4/2}]^-$,in dessen Anion die Kupferatome zwei unterschiedliche Abstände haben (Abb.4). Die meisten Kationenbanden in $(Py\text{-}CH_3)\,{}^1_{\infty}[CuI_{4/2}]^-$ sind im Vergleich zu $(Py\text{-}CH_3)I$ und $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$ aufgespalten,was auf die unterschiedlichen Kationenumgebungen im $(Py\text{-}CH_3)\,{}^1_{\infty}[CuI_{4/2}]^-$ mit zwei kristallographisch unabhängigen N-methylpyridiniumringe zurückzuführen ist (55) .

Durch die Art der Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder werden die Jodocuprate(I) in zwei Gruppen eingeteilt: a) Kantenverknüpfung b) Flächenverknüpfung (s. 3.2.2.). In den Letzteren liegt der Schwingungsbereich der ν(CuI) unterhalb 160 cm^{-1} . Bei der Kantenverknüpfung liegt der Schwingungsbereich allgemein niedriger (<130 cm^{-1}) (Tab.24). Für vergleichbare Jodoargentate-(I) (Kantenverknüpfung) liegt der Bereich noch niedriger (80-120 cm^{-1}) (82) .

Bei einem Verhältnis Cu:I=2:3 liegen bei unterschiedlichen Kationen zwei unterschiedliche Anionenketten vor:

a) Tetraederdoppelketten (Kantenverknüpfung) und

b) Tetraedereinfachketten (abwechselnd Kanten und Flächenverknüpfung) .

$(Et_4N)Cu_2I_3$ und $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$ besitzen dieselbe Anionenstruktur (Flächenverknüpfung,Abb.6) . Die Bandenstruktur,Intensität und Bandenlagen der beiden Verbindungen sind in IR und Raman

sehr ähnlich (Abb.7 und 11). $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$ besitzt eine andere Struktur (Kantenverknüpfung,Doppelkette, Abb.3) . Die Schwingungsspektren von $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$ (Abb.5) sind vollkommen anders als die der beiden flächenverknüpften Anionen.
Die IR-Spektren der Verbindungen $(Ph_4P)Cu_3I_4$ und $(Pr_4N)Cu_3I_4$ besitzen ähnliche Bandenlagen und Bandenstrukturen (Abb.30 und 18),was mit ihren ähnlichen Anionenstrukturen (Flächenverknüpfung) zusammenhängt (s. 3.2.2.) . Die Banden im IR sind schärfer und liegen bei höheren Wellenzahlen als bei (Ph_3PCH_3)-Cu_3I_4 (Kantenverknüpfung),was mit den kurzen Cu-I-Abständen, die durch die Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder über gemeinsame Flächen ermöglicht sind,zusammenhängen kann. Die geringe Zunahme der Schwingungsfrequenzen der Brückenjodatome (um 120 cm^{-1}) bei höher kondensierten Ketten (Cu:I=3:4) kann auf die geringere polarisierende Wirkung der voluminöseren Kationen zurückgeführt werden .

5.2.2. Schwingungsspektren isolierter Jodocuprat(I)ionen mit tetraedrischer Koordination des Kupfers

In $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$, $(Pr_4N)_2Cu_5I_7$, $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$ und $(Bu_4N)_4Cu_4I_8$ liegen isolierte Jodocuprat(I)ionen vor . Bei isolierten Jodocupraten(I) ist wie bei den polymeren Jodocupraten(I) eine Einteilung entsprechend der Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder sinnvoll.
Bei $Cu_{19}I_{27}^{8-}$ sind die CuI_4-Tetraeder über zwei bzw. drei (Abb. 43d), bei $Cu_5I_7^{2-}$ über zwei gemeinsame Flächen (Abb.43a) miteinander verknüpft. $Cu_{19}I_{27}^{8-}$ besitzt zwei schwache Ramanbanden bei 185 und 245 cm^{-1} und $Cu_5I_7^{2-}$ zeigt eine schwache Bande bei 213 cm^{-1} . Für eine tetraedrische Koordination des Kupfers sind diese Werte in Vergleich zu den Frequenzen anderer Jodocuprate-(I) mit dieser Koordinationszahl des Kupfers zu hoch. Ähnliche Frequenzen werden bei kleinerer Koordinationszahl von Kupfer beobachtet,z.B. für KZ=3 in $Cu_2I_4^{2-}$ oder KZ=2 in CuI_2^- (in der Lösung). Es ist anzunehmen,daß die in Ramanspektren bei höheren

Frequenzen beobachteten Banden durch die Art der Verknüpfung beeinflußt werden. Durch eine Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder über gemeinsame Flächen nehmen normalerweise die Cu-I-Bindungsabstände ab (s.3.2.2.) Eine solche Abnahme der Cu-I-Abstände in $Cu_5I_7^{2-}$ wird nicht beobachtet und ist aus räumlichen Gründen nicht möglich. Im Ramanspektrum von $Cu_5I_7^{2-}$ wird eine mittelstarke Bande bei 127 cm^{-1} beobachtet,die in der Frequenzlage mit anderen Jodocuprat(I)ionen identisch ist und zweifach verknüpften Jodatomen zugeordnet werden kann. Die schwache Bande bei 213 cm^{-1} ist wahrscheinlich den fünffach verbrückenden Jodatomen zuzuordnen. Bei einer Zunahme der Koordinationszahl ist allgemein mit einer Abnahme der Schwingungsfrequenz zu rechnen. Die zwei Jodatome liegen andererseits in der Koordinationssphäre von fünf Kupferionen und das Anion besitzt eine verhältnismäßig niedrige negative Ladung . Die beiden Argumente können als Ursache für die Erhöhung der Schwingungsfrequenz der fünffach koordinierten Jodatome angenommen werden. Leider ist keine ähnliche Struktur bekannt,die als Vergleich dienen könnte. Es soll noch erwähnt werden,daß I_2 bei 213 cm^{-1} (R) eine Bande besitzt. Eine Verfärbung der Probe unter den Meßbedingungen wurde aber nicht beobachtet. Die intensive IR-Bande bei 180 cm^{-1} in $Cu_5I_7^{2-}$ wird in den IR-Spektren von den Anionen $Cu_2I_4^{2-}$ und $Cu_4I_6^{2-}$ auch gemessen und kann den zweifach gebundenen,verbrückenden Jodatomen zugeordnet werden.

In den beiden Verbindungen $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$ und $(Bu_4N)_4Cu_4I_8$(?) sind die Anionen durch eine Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder über gemeinsame Kanten aufgebaut. In dem Anion $Cu_2I_6^{4-}$ sind zwei CuI_4-Tetraeder über eine gemeinsame Kante verknüpft. IR- und Ramanspektren von Verbindungen der Zusammensetzung A_2X_6 (wie z.B. Al_2Cl_6 oder $Hg_2I_6^{2-}$) sind bekannt. $Cu_2I_6^{4-}$ besitzt zwei verhältnismäßig kurze Abstände von endständigen Jodatomen zu dem Kation $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)^{2+}$. Diese wirken bindungsschwächend . Eine Zuordnung der Banden durch Vergleich mit Spektren anderer A_2X_6 Moleküle oder Anionen ist dadurch erschwert . Die Banden bei 113 cm^{-1} (R), 131,122 und 117 (IR) können auf Grund ihrer Intensität und Lage endständigen Jodatomen zugeordnet werden.

Die Banden liegen tiefer als die zugehörigen Banden in $Hg_2I_6^{2-}$ (87), was auf die höhere negative Ladung des Anions $Cu_2I_6^{4-}$ zurückzuführen ist. Die ν(CuI) der Brückenjodatome liegen aus dem selben Grund wahrscheinlich tiefer als bei den anderen Jodocupraten(I) .

Die Röntgenstrukturaufklärung von $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$ (entsprechend der Analysen) deutet für diese Verbindung auf die Zusammensetzung $(Bu_4N)_4Cu_4I_8$ hin. Das Anion $Cu_4I_8^{4-}$ besitzt eine Cubanstruktur mit einer tetraedrischen Koordination des Kupfers mit terminalen und dreifach verbrückenden Jodatomen (Abb.36). In IR- und Ramanspektren dieser Verbindung wird eine schwache Bande bei 223 cm^{-1} beobachtet. Dieser Wert ist für eine ν(CuI) der terminalen Jodatome bei einer KZ=4 von Kupfer sehr hoch, wenn man diesen Wert mit der Wellenzahl der terminalen Jodatome in dem Anion $Cu_2I_4^{2-}$ (200-220 cm^{-1}) (s. 5.2.3.) vergleicht, das eine trigonal planare Koordination des Kupfers aufweist. Die Zunahme der Koordinationszahl bei gleichbleibender Oxydationszahl ist mit einer Abnahme der Schwingungsfrequenz verbunden. Auch im Vergleich zu den beobachteten ν(CuI) in dem Anion $Cu_2I_6^{4-}$ (KZ=4) (s.o.) hat die Bande bei 223 cm^{-1} in dem Anion $Cu_4I_8^{4-}$ eine zu hohe Frequenz. Diese Beobachtung und die abweichenden Elementaranalysen, die eine Zusammensetzung $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$ ergaben, sprechen gegen die Formulierung $(Bu_4N)_4Cu_4I_8$. Es soll noch erwähnt werden, daß aufgrund der Zersetzlichkeit dieser Verbindung die Röntgenstrukturaufklärung sehr ungenau ist. Die IR- und Ramanbanden bei 223 cm^{-1} (IR und R) und 170 cm^{-1} (IR) sprechen eher für eine trigonale Koordination des Kupfers. Dieser Wert stimmt auch sehr gut mit den gemessenen Werten von 220 cm^{-1} (R) und 173 cm^{-1} (IR) bei $(Bu_4N)_2Cu_2I_4$ überein.

5.2.3. Schwingungsspektren von Jodocupraten(I) mit trigonaler Koordination des Kupfers

In den Verbindungen $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A , $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-B , $(Pr_4N)_2Cu_2I_4$ und $(Bu_4N)_2Cu_2I_4$ liegen isolierte Anionen $Cu_2I_4^{2-}$ vor, das

eine planare Anordnung besitzt.Neben zweifach koordiniertem Jod enthält das Anion $Cu_2I_4^{2-}$ terminale Jodatome (Abb.12) . In den Ramanspektren aller vier Verbindungen wird im Bereich 200-220 cm^{-1} eine Bande beobachtet,die wegen ihrer hohen Frequenz der symmetrischen Valenzschwingung der terminalen Jodatome zugeordnet werden soll. In den IR-Spektren aller vier Verbindungen tritt auch um 200 cm^{-1} eine Bande auf (Tab.24). Da das Anion $Cu_2I_4^{2-}$ in $(Bu_4N)_2Cu_2I_4$, $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A und $(Pr_4N)_2Cu_2I_4$ zentrosymmetrisch aufgebaut ist,lassen sich die Banden um 200 cm^{-1} im IR-Spektrum einer antisymmetrischen Valenzschwingung der terminalen Jodatome und die restlichen Banden Valenzschwingungen der Brückenjodatome zuordnen (Tab.24). Die Verschiebung der Bande zu höheren Frequenzen bei Zunahme der Kationengröße ist auf die polarisierende Wirkung der Kationen zurückzuführen,die bei voluminöseren Kationen kleiner ist. Die Bandenlagen der verbrückenden Jodatome in $Cu_2I_4^{2-}$ stimmt mit den von Bowmaker et. al. zugeordneten Schwingungsbanden des Anions $Cu_4I_6^{2-}$ in $(Ph_3PCH_3)_2Cu_4I_6$ gut überein (61) (Tab.24) . In $Cu_4I_6^{2-}$ hat das Kupferatom eine trigonale Koordination,liegt aber nicht ganz in der Ebene der drei Jodliganden (37) . Die Jodatome sind alle zweifach koordiniert (kein terminales Jod). Die energiereichste Valenzschwingung,die nur den verbrückenden Jodatomen zugeordnet werden kann,liegt im $(Ph_3PCH_3)_2Cu_4I_6$ bei 165 cm^{-1} .

5.2.4. Schlußfolgerungen aus den Schwingungsspektren

I) Bei den polymeren Jodocupraten(I) sind nur verbrückende Jodatome vorhanden.Die zugehörigen ν(CuI) liegen bei einer Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder über gemeinsame Kanten (< 130 cm^{-1}) niedriger als bei einer Verknüpfung über gemeinsame Flächen (<160 cm^{-1}).

II) Für das diemere Anion $Cu_2I_4^{2-}$ mit trigonal planarer Koordination des Cu(I) wurde ν_{as_1} und ν_s der endständigen Cu-I-Gruppen im Bereich 200-220 cm^{-1} gefunden (Festkörperspektren).

Dies entspricht ungefähr dem Mittelwert der beiden Wellenzahlen für das Anion CuI_2^- in der Lösung (ν_s=148 cm^{-1}(R) und ν_{as}=279 cm^{-1} (IR)) . Das ist darauf zurückzuführen,daß ν_{as} und ν_s im isolierten Anion CuI_2^- stärker gekoppelt sind als die symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen der terminalen Jodatome in dem zweikernigen Anion $Cu_2I_4^{2-}$. Die zugehörigrn Frequenzen der terminalen Jodatome liegen bei einer tetraedrischen Koordination des Kupfers (z.B. in dem isolierten Anion $Cu_2I_6^{4-}$) niedriger als bei der trigonal planaren Koordination (in $Cu_2I_4^{2-}$). Zusätzlich werden die Cu-I-Bindungen durch die vier negativen Ladungen von $Cu_2I_6^{4-}$ geschwächt . Die höhere Koordination des Kupfers und die höhere negative Ladung des Anions bewirken,daß ν(CuI) in $Cu_2I_6^{4-}$ bei niedrigeren Frequenzen liegen als in $Cu_2I_4^{2-}$.

III) Unabhängig von der Koordination des Kupfers liegen in Ramanspektren aller dargestellten Verbindungen (mit Ausnahme von $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$) starke oder mittelstarke Banden um 120 cm^{-1} vor,die den verbrückenden Jodatomen zuzuordnen sind. Diese Bande wird z.B. bei dem isolierten Anion CuI_2^- (in der Lösung) nicht beobachtet .

5.2.5. Ramanspektren in der Lösung

Es wurde versucht Ramanspektren von Lösungen der Jodocuprate(I) in DMF und Aceton aufzunehmen . Wegen der starken Fluoreszenz der beiden Lösungsmittel sind sie in dem für die Jodocuprate(I) interessanten Bereich ungeeignet.

5.2.6. Diskussion der Schwingungsspektren der Jodocuprate(I) unbekannter Struktur

Von den Verbindungen $(Et_4N)CuI_2$-A , $(Et_4N)CuI_2$-B , (Kron-Cs)CuI_2 $[(Pr_4N)Cu_2I_3]\cdot CCl_4$ und $(Bu_4N)Cu_2I_3$ sind noch keine Röntgenstrukturaufklärung angefertigt worden. Durch Gegenüberstellung ihrer Schwingungsspektren mit den Spektren bekannter Jodocuprat-(I)strukturen sollen für sie Strukturvorschläge gemacht werden.

5.2.6.1. $(Et_4N)CuI_2$-A

Die angegebenen Schwingungsbanden für das Anion CuI_2^- in der Lösung (279 cm^{-1} (IR) und 148 cm^{-1} (R)) werden in den IR- und Ramanspektren von $(Et_4N)CuI_2$-A nicht beobachtet. So ist die Bildung von dem isolierten Anion CuI_2^- in dem Kristallgitter von $(Et_4N)CuI_2$-A ausgeschlossen. Die Bandenlagen und Intensitäten im IR (160 und 174 cm^{-1}) und Raman (204 cm^{-1}) weisen auf die Existenz des Anions $Cu_2I_4^{2-}$ hin. In Abb.48 sind die Ramanspektren von $(Et_4N)CuI_2$-A und anderen Verbindungen, die das zweikernige Anion $Cu_2I_4^{2-}$ besitzen gegenübergestellt, woraus eine gute Übereinstimmung zu sehen ist . Aus diesem Grund kann diese Verbindung als $(Et_4N)_2Cu_2I_4$ formuliert werden.

5.2.6.2. $(Et_4N)CuI_2$-B

Wie bei $(Et_4N)CuI_2$-A (s.o.) ist die Bildung eines isolierten Anions CuI_2^- in $(Et_4N)CuI_2$-B auf Grund der IR- und Ramanspektren ausgeschlossen. Abgesehen von einer schwachen Ramanbande bei 215 cm^{-1} sprechen die Intensitäten und Frequenzlagen der anderen IR- und Ramanbanden für ein höher kondensiertes Anion und eine Tetraederkoordination des Kupfers im $(Et_4N)CuI_2$-B . Die meisten Kationenbanden (Raman) in dieser Verbindung sind aufgespalten, ein Hinweis auf zwei kristallografisch unabhängige Kationen . Es werden auch neue Banden im Ramanspektrum von $(Et_4N)CuI_2$-B beobachtet, die in den Ramanspektren von $(Et_4N)I$, $(Et_4N)CuI_2$-A und $(Et_4N)Cu_2I_3$ nicht vorhanden sind und wegen ihrer hohen Wellenzahl dem Kation $(Et_4N)^+$ zugeordnet werden müssen. Diese

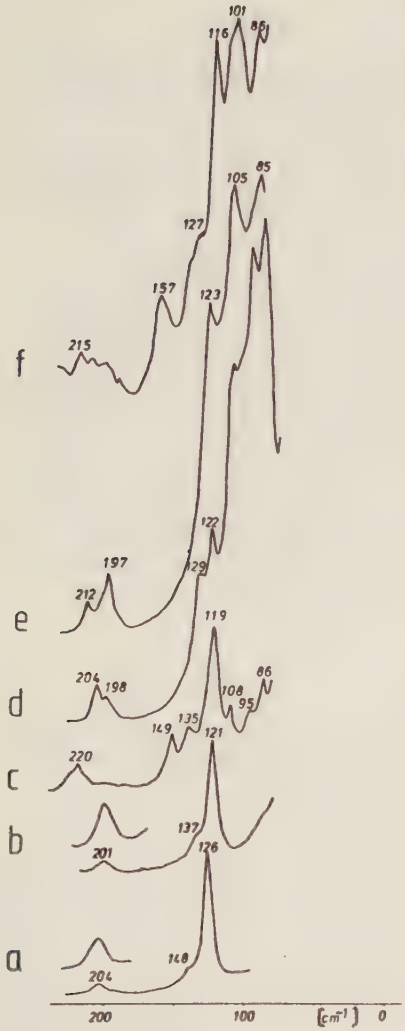


Abb.47
Ramanspektren von:

a) $(Et_4N)CuI_2$-A

b) $(Pr_4N)_2Cu_2I_4$

c) $(Bu_4N)_2Cu_2I_4$

d) $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A

e) $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-B

f) (Kron-Cs)CuI_2

Banden werden wahrscheinlich durch die Aufhebung der Entartung infolge einer Symmetrieänderung des Kations im Kristallgitter von $(Et_4N)CuI_2$-B verursacht. Es ist möglich, daß die Bande bei 215 cm^{-1} auch durch einen solchen Effekt beobachtbar wird.

5.2.6.3. (Kron-Cs)CuI_2

Die Bildung eines isolierten Anions CuI_2^- wird wie bei (Et_4N)-CuI_2-A aufgrund der IR- und Ramanspektren ausgeschlossen (s. o.). Die Bande bei 127 cm^{-1} (R) weist auf Jodbrücken hin. Die Bande bei 116 cm^{-1} (R) soll dem Kation $(Kron\text{-}Cs)^+$ zugeordnet werden. Sie ist in festem (Kron-Cs)I (115 cm^{-1}) und einer Lösung von (Kron-Cs)I in Chloroform (113 cm^{-1}) ebenfalls vorhanden. Die Bandenlage und -intensität ähneln denen des zweikernigen Anions $Cu_2I_4^{2-}$. Für dieses Anion mit den Kationen $(Pr_4N)^+$, $(Ph_4P)^+$ und $(Bu_4N)^+$ wurden zwischen 200 und 220 cm^{-1} im Ramanspektrum (Abb.47) Banden beobachtet. Dibenzo-18-krone-6-äther besitzt bei 203 cm^{-1} eine schwache Bande. In (Kron-Cs)CuI_2 werden auch zwei schwache Banden bei 197 und 215 cm^{-1} beobachtet. Wahrscheinlich ist die Bande bei 215 cm^{-1} (R) einer symmetrischen Valenzschwingung der endständigen Jodatome zuzuordnen. Der gemessene Wert entspricht der erwarteten Verschiebung dieser Schwingung bei zunehmender Kationengröße.

5.2.6.4. $[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$

Die Bandenlagen und -intensitäten im Ramanspektrum sind fast identisch mit denen des Anions $Cu_4I_6^{2-}$ in $(Ph_3PCH_3)_2Cu_4I_6$ (Abb. 48). Im IR-Spektrum wird eine breite Bande bei 174 cm^{-1} gemessen. Dieser Wert ist für ein polymeres Anion zu hoch und spricht für eine trigonale Koordination des Kupfers. Die Qualität des IR-Spektrums ist wegen der Zersetzlichkeit der Substanz schlecht. Die Ramanbanden von CCl_4 bei 221 , 315 und 451 cm^{-1} stimmen in der Lage und Intensität mit den in der Literatur für CCl_4 angegebenen Werten überein. Aus den oben diskutierten Gründen wird für diese Verbindung die Formel $(Pr_4N)_2Cu_4I_6.2CCl_4$ mit dem isolierten Anion $Cu_4I_6^{2-}$ (Abb.24) vorgeschlagen.

5.2.6.5. $(Bu_4N)Cu_2I_3$

Die Qualität des IR-Spektrums dieser Verbindung ist sehr schlecht. Im fernen IR liegt die höchste beobachtbare Bande bei

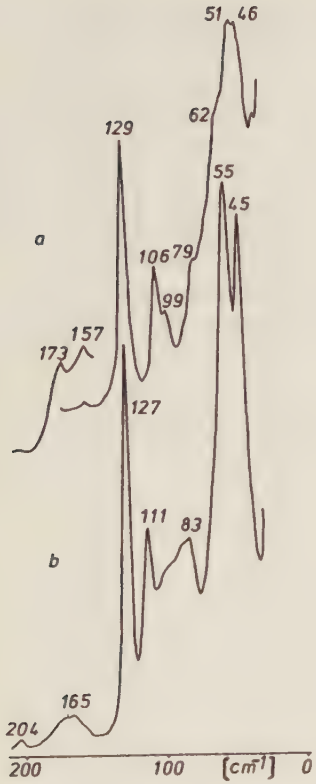


Abb.48

Ramanspektren von:

a) $[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$

b) $(Ph_3PCH_3)_2Cu_4I_6$

140 cm^{-1} . Eine Ramanbande bei 123 cm^{-1} spricht für Jodbrücken in dem Anion $Cu_2I_3^-$. Eine intensive Bande bei 160 cm^{-1} (R) läßt die Annahme oligomerer Anionen zu.Es ist in diesem Fall aber nicht möglich aus den Schwingungsspektren genauere Aussagen über die Struktur des Anions zu machen.

Cu:I	Verbindung	IR	R	Abb.
1:3	$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2\text{-}Cu_2I_6$	117, 122, 131	105, 113	21
1:2	$(Py\text{-}CH_3)CuI_2$	100-120	119	4
	$(C_6H_{14}N_3)CuI_2$	100-132	107, 133, 140	8
	$(Et_4N)CuI_2$-B	120, 148	115, 215	10
	$(Et_4N)CuI_2$-A	120, 160, 174	126, 148, 204	9
	$(Kron\text{-}Cs)CuI_2$	97, 126, 163, 175	106, 127, 157, 185, 215	28
	$(Pr_4N)_2Cu_2I_4$	138, 158, 170, 200	121, 137, 201	15
	$(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A	(137), 156, 176, 203	105, 122, 129, 204	31
	$(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-B	105, 125, 140, 153, 180, 208	106, 123, 211	32
	$(Bu_4N)_2Cu_2I_4$	128, 155, 173, ≈225	95, 108, 119, 135, 149, 220	38
	CuI_2^- (in der Lösung (79))	279	148	
4:7	$(Bu_4N)_3Cu_4I_7$	170, 225	130, 225	37
2:3	$(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$	100, 136, 164	119	7
	$(Et_4N)Cu_2I_3$	120, 125, 130, 158, 168	119	11
	$(Bu_4N)Cu_2I_3$	120, 130, 140	113, 117, 123, 160	39
	$[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$	174	99, 106, 129, 157, 173	16
	$(Ph_3PCH_3)_2Cu_4I_6$	98, 120, 131, 165,	111, 127, 167, 171	27
	$(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$	95, 127	108, 119	5
19:27	$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4\text{-}Cu_{19}I_{27}$		114, 132, 153, 185, 245	22
5:7	$(Pr_4N)_2Cu_5I_7$	120, 140, 180	127, 213	14
3:4	$(Ph_4P)Cu_3I_4$	120, 133, 140, 150, 178	111, 126	30
	$(Pr_4N)Cu_3I_4$	129, 136, 155	121	18
	$(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$	95-160	105, 120, 133	26

Tab.24

IR- und Ramanschwingungen (cm^{-1}) verschiedener Jodocuprat(I)ionen (im Bereich>100 cm^{-1}).

6. Diskussion der DTA- und DTG-Messungen

DTA- und DTG-Messungen wurden an fast allen dargestellten Verbindungen durchgeführt. Die Erstarrungswärme wird bei allen Verbindungen entweder weit unterhalb vom Schmelzpunkt (Abb.49) oder überhaupt nicht registriert . Der Grund kann darin liegen, daß die Kristallisation nicht spontan eintritt,wodurch kein scharfes Signal im DTA-Diagramm beobachtet werden kann. Einige der untersuchten Verbindungen zeigen in DTA und DTG Signale,die auf Phasenumwandlungen schließen lassen.

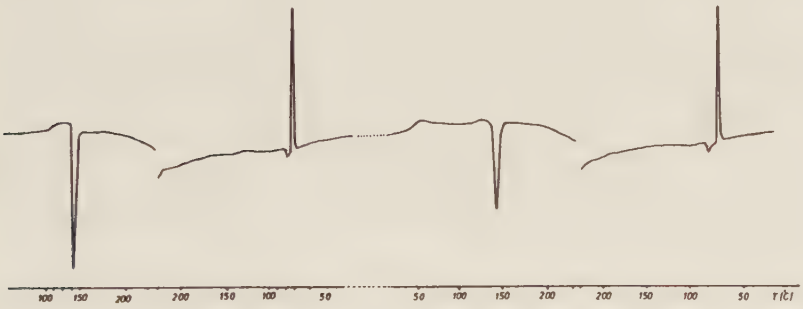


Abb.49 DTA-Diagramm von $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$. Die aufgenommene Schmelzwärme bei 140°C wird beim Abkühlen erst bei 75°C abgegeben .Dieses Verhalten wurde in zwei aufeinander folgenden Aufheiz- und Abkühlprozessen beobachtet.

6.1. DTA- und DTG-Messungen einiger Jodocuprate(I)

6.1.1. $[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$

Eine Abnahme der Masse von 18,5% wird durch die Abgabe von CCl_4 bei 110°C verursacht. Die CCl_4-Schwingungsbanden in Raman werden bei einer bei 130°C getemperten Probe nicht mehr beobachtet.Die zugehörigen Schwingungen der Brückenjodatome werden zu

niedrigeren Frequenzen verschoben, es scheint aber, daß die Anionenstruktur sich bei dieser Temperatur nicht ändert. Der Kristallhabitus bleibt bei CCl_4-Abgabe erhalten. Die Auswertung der DTG-Diagramme, IR- und Ramanspektren lassen für diese Verbindung auf die Formel $[(Pr_4N)_2Cu_4I_6].2CCl_4$ schließen (s. 5.2. 6.4.) .

6.1.2. $(Ph_4P)Cu_3I_4$

DTA-Messungen dieser Verbindung (Abb.50) zeigen ein exothermes Signal bei -103°C (Abkühlkurve) . Die Röntgenstrukturaufklärung ergibt eine statistische Besetzung der vorhandenen Jodtetraederlücken . Es wird angenommen, daß bei -103°C ein spontaner Übergang eintritt (Fehlordnung $\rightleftharpoons$ Ordnung) . Ein reversibler Übergang wird auch bei CuTeI , das mit $(Ph_4P)Cu_3I_4$ strukturverwandt ist (s. 3.2.2.), und über statistisch besetzten Kupferlagen verfügt, bei -50°C beobachtet (67). Ein analoger Effekt wurde bei $(Pr_4N)Cu_3I_4$, das mit $(Ph_4P)Cu_3I_4$ strukturell verwandt ist (s. 3.2.2.); nicht beobachtet. In $(Pr_4N)Cu_3I_4$ besetzen die Kupferatome Splitatomlagen , sind aber nicht auf unterschiedliche Tetraederlücken verteilt.

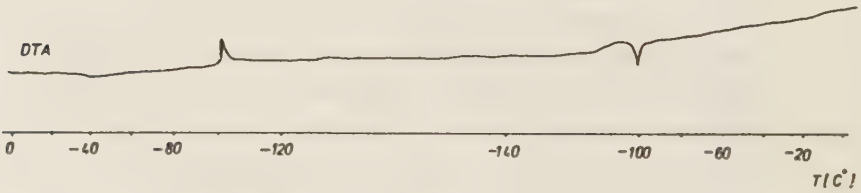


Abb.50 DTA-Diagramm von $(Ph_4P)Cu_3I_4$.

6.1.3. (Kron-Cs)CuI_2

Die Verbindung zeigt beim Abkühlen unterhalb des Schmelzpunktes in DTA Signale bei 170°C (Erstarrung) und 130°C . Der Peak bei 130°C kann noch nicht interpretiert werden.

7. Leitfähigkeitsversuche

Allgemeine Worte zur Messung

Die zu diesen Versuchen benutzten Meßanordnungen sind zur Messung der ionischen Leitfähigkeit nur bedingt geeignet.Daher liefern die Meßwerte lediglich einen qualitativen Hinweis über die Ionenleitfähigkeitseigenschaften der untersuchten Verbindungen. Zur Ermittlung der wahren Anteile der Ionenleitfähigkeit sollen Impedanzmessungen durchgeführt werden.

7.1. Diskussion der Leitfähigkeitsversuche

An $(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$ und $(Ph_4P)Cu_3I_4$ wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Bei beiden Verbindungen wurde auf Grund der Jodocuprat(I)struktur ionische Leitfähigkeit vermutet.
Wie schon besprochen (s. 1.) ist bei Jodometallaten Leitfähigkeit in festem Zustand möglich,wenn die Tetraeder- bzw. Oktaederlücken des Jodgerüstes nicht vollständig durch Metallatome besetzt sind (z.B. in CuTeI (67) oder $RbAg_4I_5$ (20)) .
In der Anionenkette von $(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$ sind unbesetzte Tetraederlücken vorhanden (23). Bei 25° C wurde in $(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$ die spezifische elektrische Leitfähigkeit von $2,5.10^{-10}$ 1/Ωcm an einem Pulverpressling gemessen.
In $(Ph_4P)Cu_3I_4$ sind 3/4 der vorhandenen Tetraederlücken statistisch (Populationsparameter 0,92 und 0,54) mit Cu^+ besetzt (Abb.46). Die gemessene Leitfähigkeit an Einkristallen von $(Ph_4P)Cu_3I_4$ beträgt parallel zur Anionenkette $1,5.10^{-7}$ 1/Ωcm , senkrecht dazu $8,3.10^{-10}$ 1/Ωcm bei 25° C . Ein Vergleich dieser Werte mit 3.10^{-13} 1/Ωcm in $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$ (46) zeigt eine Zunahme der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in der Reihe $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3 - (Ph_3PCH_3)Cu_3I_4 - (Ph_4P)Cu_3I_4$. In der gleichen Reihenfolge nimmt das Verhältnis vorhandene zu besetzte Tetraederlücken zu . Welcher Anteil der gemessenen Leitfähigkeit auf elektronischem bzw. ionischem Leitfähigkeitsmechanismus beruht , bedarf gesonderter Untersuchung , die im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen waren.

Die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur (bis 60°C) bei $(Ph_3PCH_3)Cu_3I_4$ (Abb.25) ist ein Hinweis für eine ionische Leitfähigkeit . Bei $(Ph_4P)Cu_3I_4$ nimmt die Leitfähigkeit bei mehrmaliger Messung am gleichen Kristall ab. Nach Umpolen der Elektroden werden wieder höhere Werte gemessen. Das rührt wahrscheinlich daher,daß durch die Verringerung der Cu^+-Ionenkonzentration an der Anode und der Anreicherung an der Kathode Potentiale aufgebaut werden,welche die Leitfähigkeit verringern . Durch das Umpolen wird dieser Vorgang rückgängig gemacht,so daß wieder höhere Leitfähigkeitswerte gemessen werden. In $(Ph_4P)Cu_3I_4$ ist die spezifische,elektrische Leitfähigkeit parallel zur Anionenkette um den Faktor 100 größer als senkrecht dazu. Das ist auch zu erwarten,da eine Wanderung der Cu^+-Ionen nur in Richtung der Anionenkette möglich ist.

8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Jodocuprat(I)verbindungen $(Py\text{-}CH_3)CuI_2$, $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$, $(C_6H_{14}N_3)CuI_2$, $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$, $(Et_4N)CuI_2$-A , $(Et_4N)CuI_2$-B , $(Et_4N)Cu_2I_3$, $(Pr_4N)_2Cu_2I_4$, $(Pr_4N)_2Cu_5I_7$, $(Pr_4N)Cu_3I_4$, $[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$, $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$, $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$, $(Ph_3P\ CH_3)_2Cu_4I_6$, $(Ph_3P\ CH_3)Cu_3I_4$, (Kron-Cs)CuI_2 , $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A , $(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-B , $(Ph_4P)Cu_3I_4$, $(Bu_4N)Cu_2I_3$, $(Bu_4N)_3Cu_4I_7$ und $(Bu_4N)_2Cu_2I_4$ dargestellt .

Die Synthesen erfolgen in organischen Lösungsmitteln (Aceton bzw. DMF) ,wo eine starke Beeinflüssung der Anionenstrukturen durch das eingesetzte Lösungsmittel beobachtet wird. Die Einflüsse der Lösungsmittel auf den Kondensationsgrad der gebildeten Jodocuprat(I)ionen sind im Kapitel 4 diskutiert.

Die Röntgenstrukturuntersuchungen dieser Verbindungen,die von Prof.Dr.H.Hartl durchgeführt wurden,ergaben eine Reihe faszinierender bis jetzt unbekannter Anionenstrukturen.Der Typ der isolierten Jodocuprat(I)ionen wird durch die Form,Größe und Ladungsverteilung der beteiligten Kationen bestimmt. Beim Einsatz von unterschiedlichen Kationen entstehen selbst bei gleichem Verhältnis Cu:I Verbindungen mit unterschiedlichen Anionenstrukturen.Für ein Verhältnis Cu:I=2:3 werden z.B. die Verbindungen $(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$ (Abb.3), $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$ (Abb.6) , $[(S_2C_3)(SCH_3)_3]Cu_2I_3$ (88) und $(Ph_3P\ CH_3)_2Cu_4I_6$ (Abb.24),bei einem Verhältnis Cu:I=3:4 die Verbindungen $(Ph_4P)Cu_3I_4$ (Abb.29), $(Ph_3P\ CH_3)Cu_3I_4$ (Abb.23) und $(Pr_4N)Cu_3I_4$ (Abb.14) mit vollkommen unterschiedlichen Anionenstrukturen gebildet.Die geometrischen Beziehungen zwischen den Anionenstrukturen sind im Kapitel 3 diskutiert. Wegen der Vielfalt der Kationeneinflüsse (Kapitel 3) ist eine Strukturvoraussage für die gebildeten Jodocuprat(I)ionen beim Einsatz eines bestimmten Kations noch nicht möglich. Einige Kationeneinflüsse lassen sich allerdings aus den bisher bekannten Strukturen ableiten.So wurde beobachtet,daß die Kationengröße einen entscheidenden Einfluß auf die

Anionenstruktur hat.Während beim Einsatz kleiner Kationen Jodocuprat(I)ionen Kettenstrukturen annehmen,entstehen beim Einsatz größerer Kationen kleinere,oligomere Jodocuprat(I)anionen. Es ist ein Zusammenhang zwischen der Kationengröße und Jodocuprat(I)struktur als Folge unterschiedlicher Ladungsdichten zu erkennen (Kapitel 3.1.1.).

Bei den bis jetzt bekannten Jodocuprat(I)verbindungen ist das Jodocuprat(I)ion aus tetraedrisch (hauptsächlich mit Kettenstrukturen) und trigonal planar (kleinere oligomere Einheiten) koordiniertem Kupfer aufgebaut. Die Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder erfolgt über gemeinsame Kantan bzw. Flächen. Nur in einem Fall wurde eine Verknüpfung über gemeinsame Ecken beobachtet (bei $(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)CuI_2$ (58)) . Die ungewöhnliche und vorher nicht beobachtete Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder über gemeinsame Flächen liegt in den Verbindungen $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$, $(Et_4N)Cu_2I_3$, $(C_{23}H_{17}S)Cu_2I_3$ ($C_{23}H_{17}S$= 2,4,6,-triphenylthiopyrilium) (89) , $(Ph_4P)Cu_3I_4$, $(Pr_4N)Cu_3I_4$ und $(Pr_4N)_2Cu_5I_7$ vor. Die Verknüpfung der CuI_4-Tetraeder über gemeinsame Flächen führt zu kurzeren Cu-Cu-Abständen (2,45-2,50 Å) als im metallischen Kupfer (2,56 Å) . Diese kurzen Cu-Cu-Abstände führen zu einer Abstoßung der positiven Kupferionen und einem Ausweichen der Kupferionen aus der Tetraedermitte. Die beobachteten Anionenketten können als Bruchstücke der Hochtemperaturphasen von Kupferjodid (α- und β-CuI) verstanden werden .

An drei Proben wurde die elektrische Leitfähigkeit gemessen . Diese nimmt in der Reihe $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$ – $(Ph_3P\ CH_3)Cu_3I_4$ – $(Ph_4P)Cu_3I_4$ zu. Die Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit liegen zwischen denen für Isolatoren (3.10^{-13} $1/\Omega cm$ bei $(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$) und schlechten Leitern ($1,5.10^{-7}$ $1/\Omega cm$ bei $(Ph_4P)Cu_3I_4$) . In den oben genannten Jodocuprat(I)verbindungen sind neben den besetzten Jodtetraederlücken wegen der starken Verzerrung der CuI_4-Tetraeder keine energetisch gleichwertigen unbesetzten Lücken vorhanden.Dies ist der Grund , weshalb diese Verbindungen nur geringe elektrische Leitfähigkeit besitzen.Für eine gute ionische Leitfähigkeit im festem Zustand wird die Existenz energetisch gleichwertiger besetzter

und unbesetzter Tetraederlücken vorausgesetzt. In den CuI_3-(trigonal planar) und CuI_4-Einheiten (tetraedrisch) sind die I-I-Abstände fast gleich .Das bedeutet,daß die räumlichen Voraussetzungen für die Wanderung der Cu-Ionen aus der CuI_4-Tetraedermitte durch eine Tetraederfläche in eine benachbarte Tetraederlücken ohne starke Gitteraufweitung erfüllt sind. In $(Ph_4P)Cu_3I_4$ mit partieller Besetzung der Jodtetraederlücken konnte in Richtung der Anionenkette eine gegenüber der Richtung senkrecht zur Kette um den Faktor 100 höhere Leitfähigkeit gemessen werden. Der Mechanismus ist wahrscheinlich ionischer Natur.

DTA-Messungen der dargestellten Jodocuprate(I) geben keine Hinweise auf Phasenumwandlungen unterhalb des Schmelzpunktes. Lediglich bei $(Ph_4P)Cu_3I_4$ wurde in der DTA-Kurve eine reversibler Phasenumwandlung bei $-100^{\circ}C$ beobachtet,was in Analogie zu CuTeI (67) auf das Einfrieren der statistisch besetzten Kupferlagen zurückgeführt wird.

Es wurde untersucht,ob die Schwingungsspektren (IR und Raman) eindeutige Hinweise auf die Strukturen der gebildeten Jodocuprat-(I)ionen liefern . Nur in zwei Fällen ,bei $(Et_4N)CuI_2$-A und $[(Pr_4N)Cu_2I_3].CCl_4$, konnte anhand der Schwingungsspektren ein Strukturvorschlag gemacht werden. In beiden Verbindungen liegen kleinere oligomere Jodocuprat(I)ionen vor . In den Schwingungsspektren der Jodocuprat(I)ionen mit einer Kettenstruktur konnten zwar Zusammenhänge beobachtet werden,wegen der niedrigen Frequenzen der Schwingungen ,ist eine Zuordnung zu einer bestimmten Struktur noch nicht möglich.

9. Anhang

9.1. Diffraktogramme*

Vergleich der gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramme der Verbindungen:

$(Py\text{-}CH_3)Cu_2I_3$-

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
1	0	1	9,553	9,530	53
2	0	0	9,136	9,090	7
2	0	1	7,065	7,056	9
1	1	2	4,075	4,074	19
2	1	2	3,806	3,798	55
4	1	0	3,688	3,683	40
4	1	1	3,502	3,499	30
2	0	3	3,451	3,451	13
0	1	3	3,210	3,208	25
3	0	3	3,176	3,177	24
5	1	1	3,032	3,030	24
6	0	1	2,929	2,925	7
2	0	4	2,683	2,674	5
2	2	2	2,627	2,624	12
3	2	2	2,499	2,497	5
5	2	1	2,331	2,326	100
8	0	1	2,229	2,227	13
6	2	0	2,183	2,182	14
8	1	0	2,130	2,137	11
0	1	5	2,110	2,108	13
6	1	4	1,959	1,954	15
2	3	2	1,910	1,918	9
4	2	4	1,904	1,898	13

$(Py\text{-}CH_3)CuI_2$-

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
0	2	0	9,196	9,212	35
2	0	0	8,230	8,210	19
2	2	0	6,140	6,129	28
2	0	1	5,124	5,119	12
2	2	1	4,475	4,474	5
2	3	1	3.885	3,930	34
3	2	1	3.824	3,820	100
0	4	1	3,771	3,767	25
1	4	1	3,676	3,672	30
4	0	1	3.421	3,480	13
0	0	2	3.280	3,273	45
4	2	1	3,255	3,254	29
3	4	1	3,105	3,103	63
4	3	1	3,023	3,026	9
5	2	1	2,800	2,797	12
5	4	0	2,670	2,674	26
2	6	1	2,636	2,633	6
4	0	2	2,565	2,560	15
4	5	1	2,540	2,530	25
5	4	1	2,470	2,475	18
7	2	0	2,276	2,273	11
5	6	0	2,241	2,243	27
2	8	0	2,219	2,217	8
0	8	1	2,170	2,172	15
3	8	0	2,123	2,123	11
2	8	1	2,100	2,100	14
7	3	1	2,073	2,080	13
7	5	0	1,970	1,980	16
5	7	1	1,961	1,960	13
3	9	0	1,918	1,920	8
7	6	0	1,858	1,860	10

$(C_6H_{14}N_3)Cu_2I_3$-

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
1	1	0	9,456	9,480	100
2	0	0	7,452	7,464	55
1	1-1		6,138	6,135	21
1	1	1	5,616	5,618	18
0	2	1	4,890	4,884	11
3	1-1		4,619	4,624	25
2	2-1		4,487	4,496	10
2	0-2		4,137	4,133	18
1	3	0	3,945	3,944	25
2	2	1	3,772	3,772	52
1	3-1		3,663	3,666	66
3	1-2		3,588	3,599	77
1	1	2	3,478	3,473	55
0	2	2	3,378	3,372	54
4	0-2		3,300	3,304	13
4	2	0	3,189	3,188	69
5	1-1		3,039	3,040	11
2	2	2	2,816	2,809	17
2	4	1	2,583	2,582	34
4	4-1		2,405	2,407	27
4	0	2	2,393	2,392	25
6	2-2		2,309	2,312	25
1	5	1	2,288	2,287	46
4	4-2		2,251	2,248	8
7	1-2		2,157	2,156	35
2	4-3		2,076	2,080	58
3	5-2		2,054	2,056	37
1	5	2	2,035	2,031	89
0	0	4	2,008	2,020	16
6	4-2		1,933	1,938	14
2	6	1	1,878	1,880	34
8	2-2		1,849	1,851	17

* Reflexe mit einer relativen Intensität <5 sind nicht angegeben

$(C_6H_{14}N_3)CuI_2$-

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
2	0	0	9,120	9,158	46
2	1	0	6,762	6,780	22
1	1	1	5,219	5,350	9
2	1	1	4,769	4,774	15
3	1	1	4,120	4,124	68
2	2	1	3,688	3,692	100
4	1	1	3,536	3,543	72
3	2	1	3,363	3,366	63
1	0	2	3,304	3,306	7
5	1	1	3,058	3,065	40
4	2	1	3,023	3,027	76
1	3	1	2,960	2,967	9
6	0	1	2,770	2,779	22
4	3	1	2,708	2,710	19
5	0	2	2,476	2,477	6
5	1	2	2,404	2,405	16
4	2	2	2,377	2,380	28
7	1	1	2,370	2,370	18
1	4	1	2,348	2,341	20
6	3	0	2,259	2,260	15
6	1	2	2,203	2,205	21
7	0	2	2,064	2,065	13
2	2	3	2,000	1,998	23
6	4	0	1,942	1,944	9
5	0	3	1,910	1,912	6
8	3	0	1,891	1,892	27
6	3	2	1,872	1,875	21

$(Et_4N)CuI_2$-B

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
1	0	0	16,827	16,931	14
1	0	1	9,826	9,914	57
2	0	0	8,462	8,465	5
2	1	0	6,376	6,399	9
2	1	1	5,665	5,670	10
2	2	1	4,596	4,540	6
3	1	1	4,394	4,384	90
1	1	3	3,795	3,762	35
2	0	3	3,666	3,673	78
4	0	2	3,446	3,480	9
2	1	3	3,417	3,438	6
3	2	2	3,285	3,279	17
4	1	2	3,173	3,162	61
3	3	1	3,140	3,148	100
0	0	4	3,053	3,057	23
4	0	3	2,928	2,936	13
3	3	2	2,860	2,875	9
5	2	2	2,463	2,478	6
2	1	5	2,283	2,285	6
3	3	4	2,235	2,229	23
2	2	5	2,198	2,187	17
3	1	5	2,168	2,169	17
4	0	5	2,119	2,118	24
8	0	1	2,089	2,085	13
4	3	4	2,058	2,058	23
8	0	2	2,000	2,000	22
7	0	4	1,892	1,896	13
3	1	6	1,870	1,870	10
4	0	6	1,837	1,836	18

$(Et_4N)Cu_2I_3$-

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
0	1	1	9,186	9,187	87
0	2	0	8,871	8,877	38
1	1	1	6,286	6,280	14
1	2	0	6,119	6,109	15
0	0	2	5,481	5,400	45
1	2	1	5,359	5,340	19
0	3	1	5,182	5,183	17
0	2	2	4,589	4,593	12
0	4	0	4,445	4,439	53
2	0	0	4,208	4,210	9
2	1	0	4,039	4,036	61
1	2	2	4,020	4,029	52
1	4	0	3,922	3,926	50
2	1	1	3,830	3,827	18
1	4	1	3,690	3,688	21
1	3	2	3,593	3,595	58
0	1	3	3,513	3,508	42
2	3	0	3,444	3,430	100
0	5	1	3,368	3,371	18
2	0	2	3,315	3,313	12
1	5	0	3,269	3,272	34
1	1	3	3,241	3,238	29
1	5	1	3,128	3,130	21
0	3	3	3,061	3,062	31
2	4	0	3,037	3,040	20
2	4	1	2,943	2,938	5
1	3	3	2,875	2,878	17
1	6	0	2,790	2,791	32
2	0	3	2,734	2,727	18
2	2	3	2,601	2,606	20
1	6	2	2,475	2,477	32
2	6	1	2,363	2,362	20
2	4	3	2,320	2,323	42
3	3	2	2,290	2,293	6
2	1	4	2,245	2,245	44
2	6	2	2,206	2,207	16
3	1	3	2,184	2,184	36
2	3	4	2,112	2,114	24
4	1	0	2,089	2,090	5
4	1	1	2,054	2,052	37
1	7	3	2,008	2,009	38
3	6	1	2,006	2,000	38
1	8	2	1,990	1,993	26
4	3	1	1,951	1,950	12
2	2	5	1,868	1,870	16

$(Pr_4N)_2Cu_5I_7$-

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
1	0	0	11,108	11,079	60
0	1	2	9,628	9,606	77
0	1	3	7,900	7,803	97
1	1	1	7,402	7,415	32
1	1	2	6,454	6,443	15
2	1	0	5,061	5,066	9
1	2	3	4,441	4,433	21
3	1-1		3,699	3,697	100
1	3	2	3,651	3,651	48
3	0	2	3,275	3,277	6
4	0	0	2,775	2,770	9
2	5	1	2,248	2,247	20

$(Et_4N)CuI_2$-A

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
0	1	1	8,853	8,845	52
1	0	0	8,577	8,581	22
0	2	0	7,151	7,185	31
1	1	1	6,473	6,465	82
0	2	1	6,050	6,051	9
1	2	0	5,515	5,509	13
1	2	1	5,096	5,098	53
1	0	2	4,988	4,969	19
1	2-1		4,805	4,805	22
1	1	2	4,702	4,696	38
1	1-2		4,263	4,263	55
2	0	1	4,174	4,173	25
2	1	1	4,013	4,008	32
0	1	3	3,628	3,620	88
1	0	3	3,576	3,586	55
2	1	2	3,512	3,508	34
1	3	2	3,451	3,449	100
2	2-1		3,398	3,400	80
1	3-2		3,257	3,266	15
0	3	3	2,953	2,948	20
2	3	2	2,889	2,887	20
0	0	4	2,804	2,806	34
2	2	3	2,769	2,767	50
2	4-1		2,713	2,723	16
1	5-1		2,626	2,626	15
1	6	1	2,273	2,274	6
2	4-3		2,137	2,143	20
2	6	1	2,075	2,077	11
3	5-2		1,859	1,858	12

$(Pr_4N)_2Cu_2I_4$-

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
0	1	1	9,981	9,986	34
0	0	2	8,075	8,072	28
1	0	1	7,697	7,692	41
1	1	0	7,343	7,359	7
1	1-1		6,821	6,818	6
1	1	2	5,314	5,315	30
2	0	0	4,515	4,513	20
2	0-2		4,040	4,040	43
2	1-2		3,847	3,847	38
0	3	2	3,748	3,751	100
2	1	2	3,682	3,681	53
1	0	4	3,614	3,607	21
2	2	1	3,549	3,552	18
2	1-3		3,422	3,429	10
2	1	3	3,247	3,252	9
2	3	0	3,087	3,089	21
2	0	4	2,923	2,926	11
3	1-1		2,909	2,910	10
3	1	1	2,850	2,853	5
3	2	1	2,657	2,659	8
2	4-2		2,502	2,497	25
3	3-3		2,274	2,273	6
4	1-1		2,218	2,218	6
3	4	3	1,996	1,995	21

$[(Pr_4N)Cu_2I_3]_2 \cdot 2CCl_4$

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
1	1	0	10,708	10,782	26
0	1	1	9,153	9,159	100
1	1	1	7,812	7,837	56
0	2	0	7,662	7,680	61
3	0	1	4,599	4,615	40
1	3	1	4,476	4,463	39
3	2	1	3,965	3,956	88
2	2	2	3,910	3,918	89
0	4	0	3,844	3,840	24
1	3	2	3,699	3,695	26
4	1	1	3,494	3,498	46
2	4	1	3,273	3,280	6
3	3	2	3,042	3,041	14
5	0	1	2,921	2,926	24
3	2	3	2,826	2,824	19
1	4	3	2,659	2,600	18
3	6	1	2,251	2,239	18
1	7	0	2,165	2,171	9
4	6	1	2,089	2,085	16

$(Ph_3P\text{-}CH_3)_2Cu_4I_6$

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
1	1	0	10,369	10,349	100
2	1	1	7,735	7,714	36
1	0	-1	6,994	6,978	49
2	2	1	6,681	6,680	8
2	2	2			
2	2	0	5,177	5,175	28
3	2	1	4,841	4,825	22
3	3	2	4,626	4,628	34
3	1	0	4,160	4,156	62
3	3	1			
3	2	0	3,974	3,969	26
4	3	3	3,803	3,804	10
4	2	1	5,576	3,571	42
4	1	1	3,455	3,450	43
3	1	-1	3,379	3,376	82
4	3	1			
3	0	-1	3,302	3,306	31
3	2	-1	3,184	3,179	8
4	1	0	3,095	3,092	7
4	2	0			
5	3	2	3,013	3,013	9
5	4	3			
4	0	0	2,894	2,893	31
4	3	0			
4	0	-1			
4	4	0	2,584	2,587	20
6	4	4			
3	1	-3	2,283	2,280	27
6	4	1	2,201	2,206	8
2	1	-3	2,171	2,167	16
5	0	-1			
5	3	-1	2,123	2,121	16
7	5	3			
7	6	5			
5	1	-2	1,952	1,949	5
5	0	-2	1,916	1,915	14
6	2	-1			
8	4	3	1,877	1,877	5
8	6	4			

$(Pr_4N)Cu_3I_4$

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
1	0	1	9,307	9,414	94
2	0	0	8,842	8,971	48
2	1	1	5,919	5,944	5
3	0	1	5,237	5,260	17
1	2	1	4,866	4,874	18
4	1	0	4,156	4,174	25
0	2	2	3,960	3,968	57
4	1	1	3,889	3,905	48
1	0	3	3,610	3,611	48
0	1	3	3,515	3,507	100
1	3	2	3,081	3,084	9
5	1	2	2,909	2,910	29
0	0	4	2,767	2,764	19
5	2	2	2,663	2,661	24
4	2	3	2,547	2,547	22
5	1	3	2,506	2,508	15
4	4	0	2,403	2,405	11
4	3	3	2,280	2,278	33
7	0	3	2,097	2,104	29
6	1	4	1,998	1,998	13
4	1	5	1,952	1,954	5
8	3	1	1,900	1,902	18
9	2	1	1,854	1,855	12

$(Ph_3P\text{-}CH_3)Cu_3I_4$

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
1	1	0	10,910	10,855	100
0	2	1	6,612	6,539	5
2	0	0	6,044	6,015	22
2	1	0	5,848	5,850	8
1	5	0	4,654	4,646	8
2	4	0	4,357	4,349	24
0	5	1	4,206	4,207	15
2	1	1	4,114	4,108	17
1	6	0	3,969	3,963	36
3	2	-1	3,889	3,887	11
1	5	1	3,814	3,783	27
2	3	1	3,735	3,730	21
1	6	-1	3,655	3,669	54
3	3	0	3,614	3,618	25
2	4	1	3,484	3,473	42
3	4	0	3,383	3,382	38
0	7	1	3,257	3,256	12
2	5	1	3,198	3,209	22
3	5	0	3,142	3,137	33
2	7	0	3,088	3,088	38
4	3	-1	2,935	2,936	10
4	6	0	2,444	2,445	17
4	3	1	2,442	2,442	26
4	4	1	2,366	2,365	14
5	4	-1	2,338	2,339	68
2	10	-1	2,299	2,298	23
4	5	1	2,277	2,276	32
5	4	0	2,243	2,247	18
0	11	1	2,198	2,193	15
5	6	-1	2,159	2,160	16
3	10	0	2,133	2,133	16
3	9	1	2,099	2,102	36
4	10	0	1,927	1,931	

$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_2Cu_2I_6$

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
1	0	0	10,461	10,230	7
0	1	1	8,495	8,372	21
1	1	-1	7,852	7,366	33
1	1	0	7,761	7,700	24
0	0	2	5,926	5,995	28
1	1	-2	5,739	5,730	18
0	1	2	5,345	5,335	5
2	0	-2	5,164	5,158	7
1	0	2	4,392	4,402	7
0	2	2	4,208	4,186	100
1	1	2	4,148	4,120	58
2	1	-3	3,909	3,909	35
2	2	-2	3,875	3,868	30
0	1	3	3,781	3,782	28
3	0	-2	3,762	3,749	27
3	1	-2	3,583	3,570	55
1	2	-3	3,531	3,534	13
2	2	1	3,362	3,359	59
1	0	-4	3,291	3,290	51
0	3	2	3,267	3,268	33
3	2	-2	3,161	3,156	12
3	2	-3	2,969	2,964	20
3	1	1	2,864	2,868	50
1	2	3	2,851	2,854	55
3	3	-2	2,716	2,702	6
1	4	-2	2,679	2,671	24
0	2	4	2,677	2,667	22
3	2	1	2,640	2,639	7
1	0	4	2,585	2,588	30
2	4	-2	2,548	2,543	25
4	1	-4	2,516	2,518	15
1	5	-1	2,287	2,281	14
3	4	-3	2,227	2,227	12
2	1	4	2,168	2,163	32
1	5	2	2,062	2,065	22
2	4	3	1,966	1,959	8
5	2	0	1,931	1,931	11
0	6	1	1,920	1,924	12
6	0	-4	1,874	1,875	16
3	5	1	1,827	1,835	8

$(Py\text{-}CH_2\text{-}Py)_4Cu_{19}I_{27}$

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
1	1	1	11,653	11,700	13
1	1	2	9,446	9,375	15
0	2	2	6,941	6,811	6
4	2	4	3,841	3,821	18
2	4	0	3,721	3,722	15
3	3	4	3,631	3,645	47
2	4	2	3,547	3,590	14
5	3	1	3,420	3,419	41
4	4	1	3,214	3,219	18
1	5	1	3,092	3,100	8
7	3	4	2,565	2,566	7
4	6	2	2,329	2,349	100
10	2	2	2,169	2,166	11
1	7	4	2,123	2,126	20
10	2	4	2,083	2,088	9
9	5	1	1,971	1,971	9
8	6	2	1,917	1,913	8

$(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-A

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
1	0	-2	10,757	10,714	10
0	0	2	10,264	10,184	9
0	1	1	7,349	7,299	36
1	1	0	6,748	6,716	11
0	1	2	6,235	6,202	10
1	1	1	6,026	5,982	9
1	0	-4	5,696	5,689	21
1	1	-3	5,467	5,443	19
0	1	3	5,154	5,127	16
3	0	-4	4,478	4,454	7
0	1	4	4,285	4,267	100
1	0	4	4,164	4,157	48
3	1	-1	4,061	4,050	15
0	2	0	3,932	3,909	10
3	1	-4	3,860	3,870	12
1	1	4	3,661	3,671	11
4	0	-2	3,620	3,636	22
4	0	-4	3,578	3,589	22
2	1	3	3,502	3,503	14
0	2	3	3,399	3,388	40
4	1	-2	3,305	3,297	9
3	1	2	3,187	3,186	10
1	2	3	3,126	3,115	7
3	2	-3	3,033	3,028	11
4	1	1	2,829	2,826	16
5	1	-3	2,740	2,744	11
4	2	-3	2,681	2,676	18
4	2	-4	2,655	2,644	15
4	1	2	2,608	2,617	22
2	3	-1	2,459	2,453	9
5	2	0	2,179	2,179	5
7	0	-4	2,094	2,090	16
5	3	-3	1,948	1,947	8
2	4	-3	1,868	1,868	7

(Kron-Cs)CuI_2-

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
2	2	0	11,680	11,511	15
4	0	0	9,208	9,157	51
0	4	0	7,442	7,400	67
2	4	0	6,893	6,861	10
4	4	0	5,755	5,756	51
7	1	1	4,793	4,800	30
8	2	0	4,382	4,374	59
1	7	1	4,012	4,003	20
6	6	0	3,837	3,837	9
7	5	1	3,761	3,758	28
8	2	2	3,649	3,647	15
10	2	0	3,565	3,556	100
5	3	3	3,523	3,525	80
4	8	0	3,445	3,430	26
8	6	0	3,397	3,378	42
7	7	1	3,192	3,191	73
10	6	0	2,951	2,941	21
9	7	1	2,864	2,863	20
12	4	0	2,827	2,822	24
1	11	1	2,634	2,630	14
13	5	1	2,502	2,498	9
10	10	0	2,298	2,302	28
16	2	0	2,252	2,262	24
16	4	0	2,187	2,187	27
2	14	0	2,097	2,100	24
6	14	2	1,911	1,912	12

$(Ph_4P)_2Cu_2I_4$-B

h	k	l	$d_{ber.}$	$d_{gem.}$	I/I$_o$
0	0	2	10,816	10,960	9
1	1	0	9,766	9,711	22
1	0	-2	9,120	9,016	24
0	2	0	8,949	8,905	28
1	1	1	8,392	8,326	45
1	1	-2	8,103	8,044	63
1	0	2	7,361	7,207	36
1	2	0	7,101	7,060	40
0	2	2	6,945	6,911	30
1	2	-2	6,405	6,336	48
2	0	0	5,806	5,792	14
2	1	0	5,510	5,508	8
1	3	1	5,005	5,022	18
2	2	-2	4,767	4,779	6
2	0	2	4,656	4,709	32
2	1	2	4,545	4,553	75
0	4	0	4,479	4,452	98
0	4	1	4,400	4,363	46
2	3	-1	4,196	4,196	98
0	4	2	4,122	4,125	95
1	4	1	4,038	4,025	100
3	0	0	3,872	3,861	15
3	1	0	3,760	3,774	42
3	2	-1	3,644	3,614	20
3	2	0	3,542	3,543	33
1	5	0	3,409	3,405	74
3	3	0	3,249	3,237	45
3	2	2	3,198	3,187	69
2	5	-1	3,069	3,054	9
4	0	0	2,902	2,896	10
3	4	1	2,830	2,815	10
4	2	-1	2,789	2,806	33
3	4	2	2,708	2,709	15
1	7	-1	2,482	2,482	15
5	0	-2	2,398	2,375	45
5	3	-2	2,210	2,205	16
5	0	2	2,171	2,172	11
3	7	-1	2,139	2,139	5

$(Bu_4N)_3Cu_4I_7$-

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
1	0	0	12,484	12,420	100
1	1	0	8,822	8,782	24
1	1	1	7,193	7,171	13
2	1	0	5,605	5,554	5
2	2	0	4,404	4,391	22
3	0	0	4,152	4,140	20
2	2	1			
3	1	0	3,939	3,927	22
3	1	1	3,754	3,745	60
3	2	1	3,328	3,319	19
3	2	2	3,024	3,012	21
4	1	0			
3	3	0	2,935	2,927	22
4	1	1			
5	1	0	2,442	2,436	13
4	3	1			
4	4	3			
6	2	1	1,943	1,940	14
5	4	0			

$(Ph_4P)Cu_3I_4$-

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
0	0	2	11,781	11,665	51
0	2	0	10,657	10,560	31
0	2	2	7,897	7,829	100
1	1	3	6,223	6,173	5
2	2	3	4,268	4,250	30
2	0	4	4,133	4,108	27
0	4	4	3,928	3,914	56
1	5	2	3,770	3,757	31
2	4	2	3,703	3,699	50
1	1	6	3,624	3,631	12
2	4	3	3,497	3,486	27
3	3	1	3,353	3,348	12
1	5	4	3,292	3,281	25
3	1	4	3,193	3,181	13
3	3	4	2,929	2,926	19
4	0	0	2,851	2,893	17
1	7	2	2,836	2,832	17
4	2	3	2,620	2,626	6
5	1	2	2,261	2,257	5
4	6	6	1,943	1,937	8

$(Bu_4N)_2Cu_2I_4$-

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
1	1	0	10,477	10,442	100
0	1	1	8,396	8,373	16
1	0	-1	7,612	7,596	29
2	0	0	6,027	5,995	24
2	1	-1	5,108	5,080	39
2	2	1	4,375	4,382	6
0	2	2	4,194	4,187	50
1	5	0	4,008	4,004	64
2	3	1	3,979	3,979	70
2	0	-2	3,808	3,798	64
1	5	-1	3,734	3,708	37
0	6	0	3,569	3,540	42
3	1	1	3,491	3,495	21
3	2	1	3,366	3,361	10
4	1	-1	2,905	2,900	16
1	7	1	2,798	2,781	21
2	7	-1	2,623	2,625	7

$(Bu_4N)Cu_2I_3$-

h	k	l	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	I/I$_o$
4	0	0	14,001	13,932	37
4	2	0	12,375	12,462	100
5	2	0	10,486	10,349	41
6	0	0	9,273	9,288	20
6	2	0	8,954	8,812	23
7	2	0	7,533	7,655	8
8	0	0	6,962	6,966	6
11	6	0	4,468	4,448	11
13	3	0	4,189	4,177	67
14	0	0	3,985	3,980	40
14	4	0	3,860	3,828	46
14	5	0	3,751	3,749	45
16	0	0	3,485	3,483	25

9.2. Apparatives

Raman-Spektren

Cary 82 von der Firma Varian mit einem 3-fach Monochromator, Argon- bzw. Kryptonionengaslaser zur Anregung der Substanz der Firma Spektra-Pysics.

IR-Spektren

Die Spektogramme wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer IR11 aufgenommen. Die mit (*) gekennzeichneten Spektrogramme wurden mit einem Grubb-Parsons Cube MKII Interferometer in dem chemischen Institut der Universität Auckland/Neuseeland aufgenommen.Die Substanzen sind in Nuyol Suspension zwischen Polyethylenplatten aufgenommen.

Diffraktogramme

Die Diffraktogramme wurden mit einem Philips-Diffraktometer ($Cu\text{-}K_{\alpha}$-Strahlung , LiF-Monochromator) aufgenommen.Die ermittelten Reflexe wurden mit Hilfe des Programms POWDER (90) indiziert.

Guinier-Aufnahmen

Hoffmann Jagodzinski Kamara ($Cu\text{-}K_{\alpha_1}$-Strahlung,Quarzmonochromator) von der Firma AEG .

DTA- und DTG-Messungen

Die DTA- und DTG-Messungen wurden mit einem Mettler Thermoanalyser von Mettler Intrumente AG , Zürich/Schweiz ,gemessen.

Analysen

Die C,H,N-Analysen wurden an dem Institut für Org. Chemie angefertigt. Kupfer wurde elektrolytisch und Jod potentiometrisch bestimmt.

9.3. Abkürzungen

(Bu_4N) .....Tetra-n-buthylammonium

($C_6H_{14}N_3$)...Dimethyl(3-dimethylamino-2-aza-2-propenyliden)-ammonium

(Et_4N) .....Tetraethylammonium

(Kron-Cs)...Dibenzo-18-krone-6-äther-cäsium

m .....mittelstark

(Ph_4P).....Tetraphenylphosphonium

($Ph_3P\ CH_3$)..Methyltriphenylphosphonium

(Pr_4N).....Tetra-n-propylammonium

(Py-CH_3)....N-Methypyridinium

(Py-CH_2-Py).Dipyridiniomethan

s.....stark

su.....Schulter

sw.....schwach

10. Literaturverzeichnis

1) B.Reuter und K.Hardel
Naturwissenschaften (1961) 48,161

2) J.N.Bradley und P.D.Greene
Trans. Faraday Soc. (1967) 63,424

3) B.B.Owens und G.R.Argue
Science (1967) 157,308

4) H.Rickert
Angew. Chem. (1978) 90,38

5) a) Tsuneo Matsui und J.Bruce Wagner
J. Elektrochem. Soc. (1977) 124,937
b) Tsuneo Matsui und J.Bruce Wagner
J. Elektrochem. Soc. (1977) 124,941

6) B.B.Owens und G.R.Argue
J. Elektrochem. Soc. (1970) 117,898

7) B.B.Owens
J. Elektrochem. Soc. (1970) 117,1536

8) T.Takahashi,O.Yamamoto und S.Ikeda
J. Elektrochem. Soc. (1973) 120,1431

9) Hans-Heinrich Mobius
Rev. Chim. Miner. (1980) 17,312

10) Heinz Schulz
Rev. Chim. Miner. (1980) 17,229

11) S.Geller und D.Linde
J. Chem. Phys. (1970) 52,5854

12) T.Takahashi und O.Yamamoto
J. Elektrochem. Soc. (1975) 122,83

13) a) Lester W.Strock
Z. Phys. Chem. (Lepzig) (1934) B 25,441
b) R.B.Wilsey
Philos. Mag. (1923) 46,487

14) M.M.Thackeray und J.Coetzer
Acta Crystallogr. (1976) B 32,2197

15) M.M.Tackeray und J.Coetzer
Acta Crystallogr. (1976) B 32,2966

16) S.Geller
Science (1972) 176,1016

17) K.Peters,W.Ott und H.G.von Schnering
Angew. Chem. (1982) 94,720
18) J.Coetzer
Acta Crystallogr. (1975) B 31,622
19) M.M.Thackeray und J.Coetzer
Acta Crystallogr. (1978) B 34,71
20) S.Geller
Science (1967) 157,310
21) J.Coetzer,G.I.Kruger und M.M.Thackeray
Acta Crystallogr. (1976) B 32,1248
22) S.Geller,P.M.Skarstad und S.A.Wilber
J. Elektrochem. Soc. (1975) 122,332
23) C.J.Gilmore,P.A.Tucker und P.Woodward
J. Chem. Soc. (A) (1971) ,1337
24) J.Coetzer und M.M.Thackeray
Acta Crytallogr. (1975) B 31,2113
25) Clara Brink,Nel F.Binnendijk und J.van de Linde
Acta Crystallogr. (1954) 7,176
26) Hans-Jürgen Meyer
Acta Crystallogr. (1963) 16,788
27) J.Coetzer
Acta Crystallogr. (1975) B 31,2115
28) G.Dallinga und E.L.Mackor
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. (1956) 75,796
29) S.Geller und T.O.Dudley
J. Solid State Chem. (1978) 26,321
30) Rolf Stromberg
Acta Chem. Scand. (1969) 23,3498
31) M.M.Thackeray und J.Coetzer
Acta Crystallogr. B 31.2341
32) M.M.Thackeray und J.Coetzer
Acta Crystallogr. (1975) B 31,2339
33) I.D.Brown,H.E.Horwardlock und M.Natarajan
Can. J. Chem. (1977) 55,1511
34) H.J.Keller,B.Keppler und H.Pritzkow
Acta Crystallogr. (1982) B 32,1603

35) G.Burns,F.H.Dacol und M.W.Shafer
Solid State Commun. (1977) 24,753
36) N.Jouini,L.Guen und M.Tournoux
Rev. Chim. Miner. (1980) 17,486
37) G.A.Bowmaker,G.R.Clark und D.K.Paul Yuen
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1976) 2329
38) J.A.Baglio,H.A.Weakliem,F.Demelio und P.A.Vaughan
J. Inorg. Nucl. Chem. (1970) 33,795
39) T.Takahashi,O.Yamamoto,S.Yamada und S.Hayashi
J. Elektrochem. Soc. (1979) 126,1654
40) M.Barber,J.W.Linnett und H.Taylor
J. Chem. Soc. (1961) 3323
41) B.B.Owens,J.H.Christie und G.T.Tiedeman
J. Elektrochem. Soc. (1971) 118,1148
42) T.Takahashi,N.Wakabayashi und O.Yamamoto
J. Elektrochem. Soc. (1976) 123,129
43) A.F.Sammalls,J.Z.Gougoutas,B.B.Owens
J. Elektrochem. Soc. (1975) 122,1291
44) Bernhard Freckmann und Karl-Friedrich Tebbe
Z. Naturforsch. (1980) 35 b,1319
45) C.M.Harris
J. Proc. R. Soc. N.S.W. (1952) 85,138
46) F.Mahdjour Hassan Abadi
Diplomarbeit,FU-Berlin (1979)
47) Denis G.Tuck
Pure Appl. Chem. (1979) 51,2005
48) F.F.Said und D.G.Tuck
Can. J. Chem (1981) 59,62
49) G.A.Bowmaker
Persönliche Mitteilungen
50) M.Mahfooz Khan,S.A.A.Zaidi und A.U.Malik
Z. Anorg. Allg. Chem. (1970) 375,291
51) M.A.Khan und D.G.Tuck
Acta Crystallogr. (1981) B 37,1409
52) F.H.Jardine
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. (1975) 17,115

53) P.Birke,S.Engels,M.Kranz und F.Meiler
Z. Anorg. Allg. Chem. (1980) 467,7
54) M.Nilsson
Acta Chem. Scand. (1982) B 36,125
55) H.Hartl,I.Brüdgam und F.Mahdjour Hassan Abadi
Z. Naturforsch. (1983) 38 b,57
56) H.Hartl und F.Mahdjour Hassan Abadi
Z. Naturforsch. im Druck
57) H.Hartl,F.Mahdjour Hassan Abadi
Angew. Chem. (1981) 93,804
58) H.Hartl und F.Mahdjour Hassan Abadi
In Vorbereitung
59) G.Kossmehl und G.Manecke
Chem.-Ing.-Tech. (1967) 39,1041
60) C.J.Pedersen
J. Amer. Chem. Soc. (1967) 89,7017
61) G.A.Bowmaker,L.D.Brockliss,C.D.Earp und R.Whiting
Aust. J. Chem. (1973) 26,2593
62) M.Asplund,S.Jagner und M.Nilsson
Acta Chem. Scand. (1982) A 36,751
63) F.Bonino und M.Lazzari
J. Power Sources (1976/77) 1,103
64) Kazuhiko Sugasaka und Ayako Fujii
Nippon Kagaku Kaishi (1977) 7,963
65) C.Brink und A.E.van Arkel
Acta Crystallogr. (1952) 5,506
66) A.F.Wells : Stuctural Inorganic Chemistry
Clarendon Press,Oxford (1975) S.158
67) J.Fenner und A.Rabenau
Z. Anorg. Allg. Chem. (1976) 426,7
68) A.Camus,N.Marsich,G.Nardin und L.Randaccio
Inorg. Chim. Acta (1977) 23,131
69) E.Eital,D.Oelkrug,W.Hiller und J.Strähle
Z. Naturforsch. (1980) 35 b,1247
70) M.R.Churchill und F.J.Rotella
Inorg. Chem. (1977) 16,3267

71) M.R.Churchill und K.L.Kalra
Inorg. Chem. (1974) 13,1899
72) M.R.Churchill,B.G.DeBoer und D.J.Donovan
Inorg. Chem. (1975) 14,617
73) Ido Leder
Acta Chem. Scand. (1956) 10,812
74) S.Ahrland und B.Tagesson
Acta Chem. Scand. (1977) A 31,615
75) R.Alexander,E.C.F.Ko,Y.C.Mac und A.J.Parker
J. Amer. Chem. Soc. (1967) 89,3703
76) H.Specker und W.Pappert
Z. Anorg. Allg. Chem. (1965) 341,287
77) J.A.Creighton und Lippincott
J. Chem. Soc. (1963) 5134
78) G.Dallinga und E.L.Mackor
Rev. Trav. Chim. (1956) 75,796
79) D.N.Waters und B.Basak
J. Chem. Soc. (A) (1971) 2733
80) A.J.Parker
Elektrochim. Acta (1976) 21,671
81) E.Y.Gorenbein und V.M.Shevchenko
Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.) (1971) 16(3),335
82) G.L.Bottger und A.Geddes
Spectrochim. Acta (1967) 23(A),1551
83) G.A.Bowmaker,L.D.Brockliss und R.Whiling
Aust. J. Chem. (1973) 26,29
84) M.Asplund,S.Jagner und M.Nilsson
Acta Chem. Scand. (1983) A 37,52
85) N.J.Plendl,A.Hadni,J.Claudel,Y.Henninger,G.Morlot,P.Strimer und L.C.Mansur
Appl. Opt. (1966) 5.397
86) J.E.Potts,R.C.Hanson und C.T.Walker
Solid State Commun. (1973) 13,389
87) J.G.Contreras und G.V.Segul
J. Mol. Struct. (1980) 68,1

88) M.Asplund und S.Jagner
Acta Chem. Scand. (1984) A 38,129

89) A.S.Batsanov,Yu.T.Struchkov,L.Yu.Ukhin und N.A.Dolgopolova
Inorg. Chim. Acta (1982) 63,17

90) POWDER: Programm zur Indizierung von Pulveraufnahmen aus vorgegebenen Gitterkonstanten.
O.Linquist,F.Wenglein,Goeteborg 1968
Ark. Kemi (1967) 25,176
Fortran Version CDC 3300, M.Dräger,Mainz 1969.

Lebenslauf

Name:	Mahdjour Hassan Abadi
Vorname:	Farbod
Geburtsdatum und -ort:	23.Dezember 1949, Teheran/Iran
Vater:	Ahmad Mahdjour Hassan Abadi
Mutter:	Pariwasch Monadjemi
Ausbildung:	
Schulen:	Grundschule ;1956-1962
	Gymnasium 1962-1968 Rahnamagymn., Teheran
Studium:	SS 1969-SS 1970 Studiumkolleg Graz/ Österreich
	SS 1970-WS 1971/72 TH Graz,Tech.Chemie
	SS 1972 Beginn des Chemiestudiums an der FU Berlin
	WS 1975 Vordiplom
	September 1978 Diplomprüfungen
	Oktober 1978-Juli 1979 Diplomarbeit am Institut für Anorganische und Analytische Chemie unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.H. Hartl
	Seit Juli 1979 Arbeit an der vorliegenden Dissertation
Berufliche Tätigkeit :	Vom 1.10.79 bis 30.9.84 wiss.Assistent an der FU Berlin
	79-81 Chemiepraktikum für Mediziner (Teilzeit)
	81-84 Röntgenpraktikum für Chemiker
Persönliche Daten:	Seit 5.9.80 verheiratet mit Katrin Mahdjour geb. Spenhoff
	Februar 81 Geburt des Sohnes Nima
	Mai 83 Geburt der Tochter Sarah